

INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ



Conducători:

Prof. ALEXANDRU DUCĂ  
Șef lucrări GHEORGHE MOROI  
Lector ION ANTONESCU

# CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

Manual practic

VOL. I

IAȘI  
— 1973 —



INSTITUTUL POLITEHNIC IASI  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

CHIMIE ANALITICA  
CANTITATIVA

MANUAL PRACTIC

VOL.I

Coordonatori:

Prof. Alexandru Duca

Lector, Ion Antonescu

Sef lucrări, Gheorghe Morei

I A S I

1973



## P R E F A T A

Chimia analitică este o disciplină care ține pasul cu progresul general al științei și tehnicii.

Chimia analitică are un rol deosebit în dezvoltarea multor științe și în special în dezvoltarea industriei chimice moderne.

Rolul chimiei analitice în dezvoltarea industriei chimice moderne a fost clar și bine precizat de Ministrul Industriei Chimice ing. Mihail Florescu, la a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică (Brașov, 22-26 sept. 1971, vezi Revista Chimie Analitică I(4), 188, 1971).

Pentru a ne forma o imagine clară cu diversitatea problemelor analitice actuale este suficient să urmărim materialele publicate la ultimele manifestări științifice: al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială /București, 7-11 sept. 1970, vol. 3 (8)/ și a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică / Brașov, 22-26 sept. 1971, vol. I-IV/.

Scopul prezentului manual practic este de a pune la îndemâna studenților de la Facultatea de Chimie Industrială, un material sistematizat în diverse capitole de Chimie Analitică, util pentru perioada studenției și pentru cunoașterea posibilităților de rezolvare a unor probleme generale, ridicate în cercetare și producție.

In vol. I se prezintă în 7 capitole; Pregătirea probelor pentru analiză, principii generale de separare, interpretarea rezultatelor analizei chimice, Volumetria (titrimetria, bazată pe diferite tipuri de reacții) în soluții apoase și neapoase, gravimetria, analiza termogravimetrică (ATG) și termodiferențială (ATD) și analiza de gaze.

La sfârșit sînt date tipuri de probleme și o bibliografie generală.

In vol. II sînt date principalele metode fizico-chimice de analiză, de separare și concentrare și elemente (exerciții) pentru automatizarea metodelor de analiză și control.



Prezentul manual practic trebuie însoțit de tabele chimice.

Manualul a fost redactat de colectivul de catedră după cum urmează:

Prof. Duca Alexandru, Cap. I, Cap. II, Cap. III, Cap. IV, 4, 6, IV.4.7; IV.6.

Sef lucrări ing. Moroi Gheorghe: Cap. IV, Cap. V, Cap. VI, 4.5.

Lector ing. Ioan Antonescu: IV.5.4 și IV.5.5.

Sef lucrări Calu Cleopatra: IV.2.7; IV.2.8; VII.4.

Asistent ing. Bucur Ana: IV.3.9; V.8.

Asistent Caramlău Maria: IV.3.10; IV.5.3; V.7.

Asistent ing. Matei Floricioa: IV.6; IV.2.7; 3.7; IV.3.14; IV.6.11; V.11.

Asistent Bezdadea Mariana.

Asistent Nițu Ilie: IV.2.13; IV.3.6; IV.3.12; IV.3.13; VII.3, VIII.

Asistent Găburici Maria: IV.4.4; IV.4.5.

Coordonarea și controlul redactării manualului a fost efectuat de prof. Alexandru Duca, șef lucrări ing. Moroi Gheorghe și lector ing. Ioan Antonescu.

Materialul a fost dactilografiat de tehnician Breabăn Valerian și laborant Manoliu Viorel, iar figurile au fost executate în tuș de laborant Ceucă Emil (student la Facultatea de Electrotehnică), pentru care colectivul le aduce mulțumiri.

După litografiere, în fiecare an se vor aduce în permanență și sistematic îmbunătățiri corespunzătoare de conținut (în special la analitica organică, studiul echilibrelor chimice și posibilitatea de determinare a constantelor analitice) și formă.

Orice sesizare a lipsurilor, venită din partea cititorilor cu scopul de a îmbunătăți acest manual, va fi primită cu recunoștință.

Manualul a fost analizat în colectivul de catedră.



## TABLA DE MATERII

Prefața. . . . .	3
Tabla de materii . . . . .	5
Cap.I. <u>Pregătirea probelor pentru analiză.</u> . . . . .	13
1. Pregătirea probelor solide pentru analiză și aducerea lor în soluție. . . . .	14
2. Dizolvarea și dezagregarea substanțelor . . . . .	16
2.1. Dezagregarea pe cale uscată . . . . .	18
2.2. Pirohidroliza. . . . .	21
2.3. Metode diferite . . . . .	21
2.4. Distrugerea substanțelor organice în vederea dozării elementelor anorganice. . . . .	22
2.5. Pregătirea substanțelor organice pentru analiză. . . . .	23
Cap.II. <u>Metode de separare și concentrare (principii         generale).</u> . . . . .	25
1. Principii generale de separare. . . . .	26
2. Separări prin electroliză . . . . .	27
2.1. Electroliza cu catod de mercur. . . . .	29
2.2. Electroliza internă. . . . .	30
Cap.III. <u>Interpretarea rezultatelor analizei chimice</u> . . . . .	32
1. Aprecierea metodelor de analiză . . . . .	33
1.1. Nivelul de concentrație. . . . .	33
1.2. Selectivitatea și specificitatea. . . . .	34
1.3. Limita de determinare. . . . .	35
1.4. Sensibilitatea metodei. . . . .	36
1.5. Modul de lucru. . . . .	37
1.6. Aparatura necesară. . . . .	37



1.7. Durata analizei. . . . .	37
1.8. Prețul analizei. . . . .	38
1.9. Informația metodei . . . . .	38
1.10. Precizia metodei. . . . .	40
1.11. Exactitatea metodei . . . . .	42
1.12. Repartiția preciziei și justetei rezultatelor analizei. . . . .	43
2. Prelucrarea rezultatelor analizei chimice. . . .	45
2.1. Erori (sistemice, întâmplătoare, media pătratică, ș.a.) . . . . .	45
2.2. Intervalul de încredere și exactitatea analizei.	47
2.3. Dispersia. . . . .	49
2.4. Aplicațiile statisticii matematice în analiza chimică. . . . .	50
2.5. Aprecierea unei metode de analiză după rezul- tatele obținute pe probe cu conținut cunoscut.	50
2.6. Compararea dispersiilor obținute cu două metode folosite de același chimist analist pe același material sau cu aceeași metodă, dar de doi chimiști ori de același chimist dar în laboratoare diferite. . . . .	51
2.7. Eliminarea rezultatelor îndoielnice . . . . .	53
Bibliografie. . . . .	55

## METODE DE ANALIZA

### A. METODE CHIMICE DE ANALIZA

#### Cap. IV. Volumetrie (titrimetrie)

1. Generalități. . . . .	57
1.1. Aparatura pentru măsurarea volumelor. . . . .	59
1.2. Erorile de măsurare a volumelor . . . . .	70
1.3. Verificarea vaselor, pipetelor, biuretelor	



1.4. Exprimarea concentrațiilor soluțiilor. . . . .	76
1.5. Prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută. . . . .	81
1.6. Calcule în analiza volumetrică. . . . .	85
1.7. Calculul cantității de reactiv necesar pentru titrare. . . . .	89
1.8. Calculul concentrației soluțiilor. . . . .	91
1.9. Calcule în legătură cu analiza substanțelor. . . . .	93
1.10. Calculul conținutului procentual de substanță de dozat. . . . .	94
1.11. Calculul rezultatelor analizei indirecte. . . . .	96
1.12. Curba de titrare. . . . .	97
1.13. Cântărirea. Balanța analitică și reguli de cântărire. . . . .	99
2. <u>Volumetria prin reacții de neutralizare</u> . . . . .	108
2.1. Generalități. . . . .	108
2.2. Indicatori acido-bazici . . . . .	115
2.3. Prepararea și titrarea soluției aprox. 0,1 N de NaOH. . . . .	117
2.4. Analiza acidului sulfuric. Determinarea conținutului de $H_2SO_4$ . . . . .	122
2.5. Analiza acidului acetic. Determinarea conți- nutului de $CH_3COOH$ . . . . .	124
2.6. Prepararea și titrarea soluției aprox. 0,1 N de HCl. . . . .	127
2.7. Analiza amoniacului. Determinarea conținutu- lui de $NH_3$ . . . . .	130
2.8. Dozarea amoniacului din săruri de amoniu. . . . .	132
2.9. Dozarea aldehidei formice. . . . .	135
2.10. Analiza amestecului de NaOH + $Na_2CO_3$ . . . . .	137
2.11. Analiza amestecului de $Na_2CO_3$ + $NaHCO_3$ . . . . .	142





2.12. Determinarea durității apei. . . . .	144
2.13. Determinarea acidului sulfuros și sulfuric din amestecul lor. . . . .	149
3. <u>Volumetria prin reacții de oxido-reducere</u> . . .	154
3.1. Generalități. . . . .	154
3.2. Curbe de titrare în volumetria prin reacții redox. . . . .	160
3.3. Indicatori redox. Alegerea indicatorilor. . .	163
3.4. Clasificarea metodelor volumetrice prin reacții redox. . . . .	165
3.5. Permanganometria. . . . .	166
3.6. Prepararea și titrarea soluției 0,1 N de $\text{KMnO}_4$ . . . . .	166
3.7. Dozarea permanganometrică a fierului ( $\text{Fe}^{2+}$ )..	169
3.8. Dozarea aztiților din leșile de azotiți și azotați. . . . .	172
3.9. Iodometria. . . . .	175
3.10. Prepararea și titrarea soluției aprox.0,1 N de tiosulfat de sodiu. . . . .	178
3.11. Dozarea iodometrică a cuprului . . . . .	182
3.12. Determinarea iodometrică a cuprului în alamă.	186
3.13. Prepararea și titrarea soluției aprox.0,1 N de iod. . . . .	188
3.14. Dozarea iodometrică a sulfiților . . . . .	191
3.15. Analiza fenolului liber conținut în feno- plaste. . . . .	194
4. <u>Volumetria prin reacții cu formare de complecși.</u>	
4.1. Generalități. . . . .	196
4.2. Indicatori. . . . .	202
4.3. Curbe de titrare. . . . .	205
4.4. Prepararea unei soluții titrate de complexonIII.	207



4.5. Dozarea complexonometrică a calciului și magneziului. . . . .	208
4.6. Schema analizei unui minereu de zinc și plumb. . . . .	211
4.7. Determinarea substanțelor organice complexonometrice . . . . .	212
5. <u>Volumetria prin reacții de precipitare</u> . . . . .	214
5.1. Generalități. . . . .	214
5.2. Prepararea și titrarea soluției de $\text{AgNO}_3$ . . . . .	220
5.3. Dozarea clorurilor în prezența cromatului alcalin drept indicator (metoda Mohr). . . . .	224
5.4. Prepararea și titrarea unei soluții aprox. 0,1 N de tiocianat de amoniu. . . . .	226
5.5. Dozarea clorurilor prin precipitare cu exces de $\text{AgNO}_3$ și retitrarea acestuia cu $\text{SCN}^-$ în prezența $\text{Fe}^{3+}$ (Volhard). . . . .	228
5.6. Bibliografie generală (pentru volumetrie). . . . .	233
6. <u>Titrați în mediu neapoș</u> . . . . .	234
6.1. Generalități. . . . .	234
6.2. Clasificarea dizolvanților neapoși . . . . .	236
6.3. Clasificarea cazurilor de îmbunătățire a condițiilor de titrare în dizolvanți neapoși. . . . .	238
6.4. Factorii care influențează alegerea metodei de titrare acido-bazică. . . . .	239
6.5. Scara relativă a acidității dizolvanților neapoși. . . . .	240
6.6. Aparatura și metodele de titrare în soluții neapoase. . . . .	243
6.7. Determinarea apei în dizolvanți . . . . .	247
6.8. Determinarea fenolilor. . . . .	251
6.9. Determinarea grupelor funcționale terminale ale combinațiilor macromoleculare. . . . .	251



6.10. Determinarea grupelor aminice din poliamide în mediu de fenol-alcool metilic. . . . .	251
6.11. Determinarea acidului maleic. . . . .	252
6.12. Bibliografie. . . . .	257
Cap.V. <u>Gravimetria</u> . . . . .	
1. Definiție. . . . .	259
1.2. Ustensile și aparatura necesară pentru analiza gravimetrică. . . . .	260
1.3. Proprietățile câtorva materiale (sticla, porțelanul, platina etc.). . . . .	268
1.4. Curățirea vaselor. . . . .	270
2. Precipitarea. . . . .	272
2.1. Impurificarea precipitatelor în timpul formării lor. . . . .	278
2.2. Filtrarea precipitatelor . . . . .	281
2.3. Spălarea precipitatelor. . . . .	284
2.4. Aducerea precipitatelor cantitativ pe filtru. . . . .	286
2.5. Filtrarea prin creuzete filtrante. . . . .	287
2.6. Uscarea precipitatelor. . . . .	290
2.7. Calcinarea precipitatelor. . . . .	292
3. Calculul rezultatului analizei gravimetrice. . . . .	296
4. Determinarea indirectă gravimetrică a umidității în produse miniere nemetalifere cu conținut de carbonați. . . . .	298
5. Determinarea bioxidului de siliciu . . . . .	301
5.1. Determinarea bioxidului de siliciu din silicați solubili, prin insolubilizare cu acid clorhidric. . . . .	302
5.2. Determinarea bioxidului de siliciu prin precipitare cu gelatină. . . . .	307



6. Dozarea gravimetrică a fierului $/2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3/$ .	308
7.1. Dozarea gravimetrică a $\text{SO}_4^{2-}$ sub formă de $\text{BaSO}_4$ .	312
7.2. Determinarea sulfului în minereuri și concentrate de plumb, zinc, cupru și pirită.	316
7.3. Determinarea gravimetrică a sulfului în compuși organici greu volatili.	318
8. Determinarea plumbului sub formă de $\text{PbCrO}_4$ .	320
9. Determinarea aluminiului ca oxiohinolat.	322
10. Schema unei analize complete. Analiza calcarelor.	325
11. Bibliografie.	329
Cap.VI. <u>Analiza termogravimetrică (ATG) și termogravimetrică diferențială (ATD).</u>	330
1. Principiul metodei (ATG) și aparatura	331
2. Aplicații ATG.	332
3. Principiul metodei ATD și aparatura	335
4. Aplicații.	337
5. Bibliografie.	340
Cap.VII. <u>Analiza de gaze.</u>	341
1. Generalități.	342
1.1. Luarea probelor de gaze (vase).	344
1.2. Aparatura pentru măsurarea volumelor de gaz.	345
1.3. Vase cu absorbant.	349
1.4. Aparatură pentru analiza gazelor.	350
1.5. Gaze compatibile și incompatibile în amestecuri.	351
1.6. Contractia și coeficient de contractie.	351
2. Metode de analiză a gazelor.	352
2.1. Determinarea dioxidului de carbon.	352



2.2. Determinarea hidrocarburilor nesaturate (alifatie și aromatiche) . . . . .	353
2.3. Determinarea oxigenului. . . . .	353
2.4. Determinarea oxidului de carbon. . . . .	354
2.5. Determinarea hidrogenului. . . . .	355
2.6. Determinarea metanului. . . . .	356
2.7. Determinarea azotului și altor gaze inerte..	356
3. Determinarea gazvolumetrică a carbonatului de calciu în calcare. . . . .	357
4. Analiza unui amestec de gaze cu aparatul Orsat.	363
5. Analiza unui amestec de $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ cu anali- zorul automat de gaze Willy Giede, tip portabil.	374
6. Bibliografie. . . . .	383
Cap.VIII. Probleme. . . . .	384
Bibliografie generală. . . . .	411



## CAPITOLUL I

### PREGATIREA PROBELOR PENTRU ANALIZA



### I.1. PREGĂTIREA PROBELOR SOLIDE PENTRU ANALIZĂ SI ADUCEREA LOR IN SOLUTIE

Pregătirea probelor pentru analiză este diferită după natura materialului (componentilor), starea de agregare și scopul analizei.

Pentru analize științifice, substanța de analizat trebuie să fie pură. Dacă nu este, se efectuează operații corespunzătoare de purificare.

Pentru analize tehnice, materiile prime, intermediare și produșii finiți, sînt foarte diferiți. Din acest punct de vedere și metodele de analiză pot fi foarte variate.

În funcție de cerințe (precizie, rapiditate, analiză parțială sau completă, probleme economice etc.) se aleg metodele cele mai corespunzătoare.

Avînd în vedere numărul foarte mare de analize, în ultimii ani, se tinde ca aceste metode să se automatizeze, începînd de la luarea probei, pînă la exprimarea rezultatului final.

Unele materiale solide, (minerale, minereuri, roci, aliaje, substanțe organice etc.) se pot analiza, fără o prealabilă pregătire, prin metode fizice corespunzătoare (spectroscopie de emisie, spectroscopie de absorbție în I.R., variante termice etc.).

Pentru solubilizarea materialului și alegerea celei mai corespunzătoare metode de analiză, trebuie de cunoscut natura și raportul aproximativ al componentilor. Dacă acest lucru nu se cunoaște, se efectuează o analiză calitativă (respectiv cva-



sicantitativă).

Mineralele de analizat se izolează mecanic de gangă, prin sfărîmarea (cu ciocanul sau cu concasoare) și alegere (cu lupa și pensete), se pulverizează și apoi se supun solubilizării.

Pentru majoritatea analizelor tehnice, cînd materialul este eterogen, se pregătește o probă medie, care să reprezinte valoarea medie a unui material. Tehnica luării probelor medii este descrisă amănunțit în tratatele de specialitate și este precizată în standardele de stat (STAS-uri).

În principiu, se procedează astfel: substanțele eterogene solide se sfarmă mărunt. Materialul se întinde într-un strat nu prea gros, în formă de cerc sau pătrat, care se împarte în 4 părți egale (prin diagonale sau diametrele perpendiculare). Se ia materialul din două sectoare opuse la vîrf, se amestecă, se pulverizează și se întinde din nou un strat de aceeași formă, procedîndu-se oa înainte. Această operație se repetă de 5-6 ori pînă ce se obține o mostră, fin pulverizată, de oca 10 grame.

Se acordă o deosebită atenție la luarea probelor pentru analiză pentru că în funcție de această etapă rezultatele analizelor vor fi corecte sau eronate.

Sfărîmarea și pulverizarea se efectuează cu instrumente corespunzătoare (ciocane, concasoare, mojar, moară cu bile etc.), ținînd cont de proprietățile fizico-chimice și mecanice ale materialului pentru a nu avea loc impurificări. Materialul pulverizat se cerne prin site (metalice sau de mătase), iar părțile mai mari se pulverizează din nou.

Pulberea preparată pentru analiză trebuie să fie fină și omogenă, pentru a se putea cît mai repede și ușor aduce în soluție cu dizolvanții necesari.



Metalele și aliajele se fărâmițează, după proprietățile lor, prin tăiere, strunjire, sfredelire, pilire, ș.a., luând probe din diferite locuri și adâncimi și preparând o probă medie.

## 2. DIZOLVAREA ȘI DEZAGREGAREA SUBSTANTELOR

Dizolvarea probei de analizat, dacă se cunoaște compoziția, se încearcă (după cum se cunoaște din analiza calitativă) în apă, acizi diluați, acizi concentrați sau amestecuri de acizi concentrați, la rece și la cald.

Aducerea în soluție a unei substanțe sau material insolubil în apă, cu acizi, amestec de acizi sau fondanți se numește dezagregare. Când această dezagregare se face cu soluții de acizi sau de baze se numește dezagregare pe cale umedă (acidă sau bazică). Când dezagregarea se face cu substanțe solide (fondanți) se numește dezagregare pe cale uscată (topitură).

Studii sistematice asupra proceselor și mecanismelor de dezagregare cu fondanți se pot efectua prin metode termice de analiză (ATG, ATD p.331 etc.).

După natura materialului de analizat, se pot alege dizolvanții cei mai corespunzători și materialele în care se pot efectua aceste dezagregări, fără a impurifica proba de analizat.

În cele ce urmează, se menționează principalii dizolvanți întrebuițați mai mult în practica analitică.

HCl (24-25%,  $d=1,125$  și 39%  $d=1,200$ ), formează oloruri în general ușor solubile în apă. Nu dă reacții secundare, iar excesul se poate îndepărta ușor. Dizolvă ușor carbonații naturali, topiturile alcaline, metalele sau unele aliaje ale lor, precum și oxizii metalici, care nu sînt calcinați la temperaturi prea ridicate.

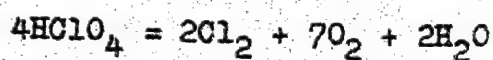


HNO<sub>3</sub>, se întrebuintează în concentrație de aprox. 30% (d=1,18-1,19) sau 68% (d=1,41-1,42). Pe lângă acțiunea dizolvantă, are și acțiune oxidantă. Uneori, după dezagregare, HNO<sub>3</sub> se îndepărtează din soluție cu HCl prin evaporări repetate la uscare.

HNO<sub>3</sub> fumans (98%, d=1,51), este un puternic oxidant.

HClO<sub>4</sub> diluat 50% sau concentrat 70-72% (d=1,67-1,70) se întrebuintează la analiza silicaților, a minereurilor de crom, a oțelurilor inoxidabile cu crom, a ferocromului, ferowolframului etc.

În prezența substanțelor organice, HClO<sub>4</sub> conc. și fierbinte produce explozii în urma descompunerii:



ceea ce explică și acțiunea oxidantă.

Materialul de dezagregat se tratează mai întâi cu HCl sau HNO<sub>3</sub> și în final, numai, cu HClO<sub>4</sub>, în cantități mici.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (98-99%, d=1,84) se întrebuintează mai rar, pentru dezagregarea unor minereuri care conțin sulfuri, arseniuri, cianuri complexe, fluoruri insolubile, fluosilicați, unele aliaje cu stibiu etc.

Dacă se întrebuintează HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, siliciul se poate volatiliza sub formă de SiF<sub>4</sub> iar metalele rămân sub formă de sulfati.

Obs. La dizolvarea în acizi sau la evaporarea soluțiilor acide unii componenți ai substanțelor de analizat se pot pierde, parțial sau total, prin volatilizare. Astfel, în diferiți acizi sau amestecuri de acizi (HCl + HClO<sub>4</sub>, HBr + HClO<sub>4</sub>, HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc.), As, Sb, Sn, Hg, Ge, Cr, Re, Os, uneori Fe, dau compuși volatili.

Compușii acidului carbonic, sulfuros, sulfhidric, boric,

fluorhidric, se descompun în produși volatili.

În unele cazuri, combinațiile se pot distila cantitativ într-o aparatură corespunzătoare și apoi se pot doza, exemplu, distilarea clorurilor din mediu percloric:  $\text{Cr}^{3+}$ , Os(VIII), Re(VII), Ru,  $\text{Sn}^{2+}$  sau sulfuric:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ , Re(VII).

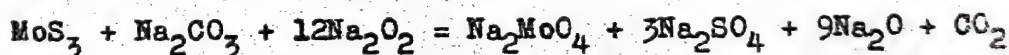
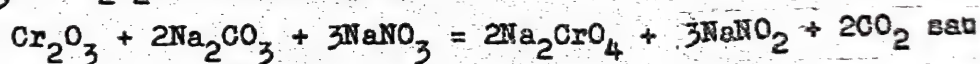
2.1. Dezagregarea pe oale usoată se aplică când prin tratare cu acizi nu se obține o descompunere suficientă a materialului de analizat. Dezagregarea prin topire se face fie asupra substanței integrale, fie numai asupra reziduiului rămas, după tratarea cu acizi.

Se întrebuintează următoarele tipuri de dezagregări:

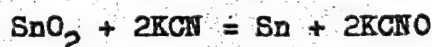
1. Dezagregare aloalină ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sau amestec de carbonați alcalini), exemplu:



2. Dezagregarea alcalină oxidantă ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$  sau  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ ), exemplu:

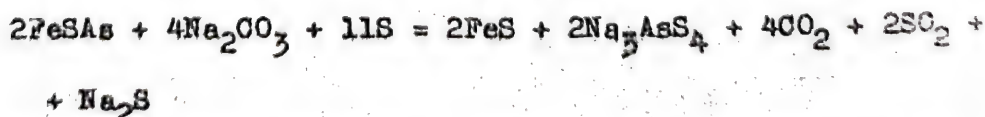
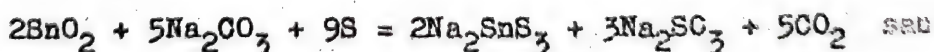


3. Dezagregarea alcalină reducătoare (KCN), exemplu:



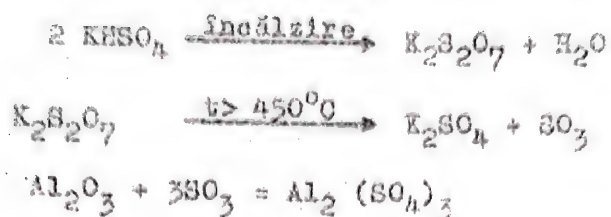
4. Dezagregarea alcalină de sulfurare

( $4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{S} = 3\text{Na}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CO}_2$ ), exemple:



5. Dezagregare acidă, cu sulfat acid sau piro-sulfat de potasiu ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), exemplu:





Dezagregarea cu carbonați aloalini, se întrebuintează pentru descompunerea silicaților, a sulfatilor insolubili etc. Se întrebuintează  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidru sau amestec de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidru, iar topirea se face în creuzet de platină.

Unii oxizi metalici ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , spinelii etc.) se dezagregă cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + borax (2:1 sau 3:1). Substanța se amestecă cu o cantitate de fondant de 10-20 ori mai mare și se topește în creuzet de platină la  $800-900^\circ\text{C}$  timp de 1½ ore.

Aliajele de Fe-Si și Fe-Cr se dezagrează cu un amestec de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (2:1), în creuzet de nichel, 15 minute la  $900-1000^\circ\text{C}$ .

Minerurile cu sulfuri se pot dezagrega cu un amestec de 15-20 ori mai mare de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $\text{NaNO}_3$  (3:2), în creuzet de porțelan sau de nichel, timp de 15 minute, la  $500-700^\circ\text{C}$ .

Un mijloc de dezagregare mai energic este NaOH sau KOH topit, pentru dezagregarea: silicaților, minerurilor de sta-piu, bauxitei, wolframaților, titanaților, cromitului de fier, rutilului, fluorurilor naturale etc. Se topește mai întâi NaOH singur, se lasă să se întărească și peste masa fierbinte se adaugă substanța fin pulverizată, cântărită. Se încălzește apoi cu flacăra la topire și se menține la această temperatură 10-20 minute. După răcire, topitura se dizolvă în apă rece.

Dezagregarea prin sulfurare, se întrebuintează pentru dezagregarea combinațiilor ce conțin Sn, As, Sb, Mo, W, V, silicați, metale, aliaje și oxizi metalici insolubili, care trec

în sulfosăruri ușor solubile în apă, pe când celelalte metale grele se separă ca sulfuri insolubile.

Dezagregarea acidă cu pirosulfati (de sodiu sau potasiu, 1:10) se aplică pentru oxizii insolubili cu caracter bazic, aluminați, spineli etc., când elementele metalice trec în sulfati solubili.

Se preferă întrebuințarea pirosulfatului de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), care se topește mai întâi într-un creuzet de platină sau de porțelan și apoi se lasă să se întărească. La fondantul fierbinte încă, se adaugă substanța fin pulverizată, cîntărită și se topește din nou pe flacără mică, pînă ce se dezvoltă vapori de  $\text{SO}_3$ . Se menține această temperatură (aprox.  $400^\circ\text{C}$ ) pînă ce toată substanța se dizolvă complet și se obține o masă fluidă clară ( $\sim 15-20$  min.). Topitura răcită se poate dizolva în apă fierbinte într-un pahar sau capsulă.

Pentru a explica reacțiile din topituri se poate folosi teoria acido-bazică a lui Lewis, după care acizii sînt acei ioni (cationii) sau molecule care acceptă o pereche de electroni, iar bazele (anionii) care cedează perechi de electroni.

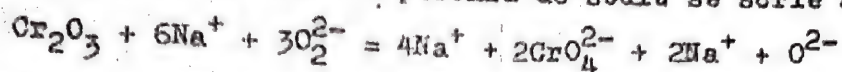
Topiturile bazelor conțin ioni metalici alcalini și anioni de oxigen. Din seria ionilor metalici, ionii alcalini au cel mai slab caracter acid. Ionul de oxigen, conform teoriei acido-bazice a lui Lewis, se comportă ca o bază din cele mai puternice.

La topirea sulfatului de bariu cu carbonat de sodiu se formează carbonat de bariu, pentru că în topitură reacționează cationul acid mai puternic ( $\text{Ba}^{2+}$ ) cu anionul bazic mai puternic ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

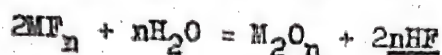
Dezagregările oxidante se fac în topituri bazice pentru a transforma acizii instabili, care se formează, în săruri sta-



bile. Ținând cont de teoria acido-bazică a lui Lewis, dezagregarea trioxidului de crom cu peroxid de sodiu se scrie astfel:



2.2. Pirehidroliza constă în a trece un curent de vapori de apă asupra probei pulverizate, încălzită la 500-1000°C. În cazul fluorurilor, de exemplu, are loc reacția:



În mod analog, se pot îndepărta cantitativ și alte combinații volatile ( $\text{HCl}$ ,  $\text{BO}_3\text{H}_3$  etc.), care se pot culege și doza. Metalele se transformă în oxizi.

Metoda se întrebunțează practic în special în cazul fluorurilor.

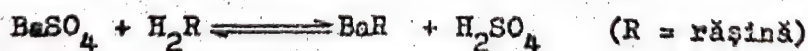
### 2.3. Metode diferite.

Oxizii metalici se pot reduce în curent de hidrogen, iar metalele se solvă în acizi corespunzători.

Sulfurile naturale se pot oxida prin încălzire în curent de oxigen. Oxizii obținuți se atacă cu un curent de clor sau de acid clorhidric gazos și uscat.

Carburile se pot dezagrega prin topire cu persulfat de potasiu, încălzire 3-4 minute. În acest fel, se obțin sulfuri solubili.

Cu ajutorul schimbătorilor de ioni se pot aduce în soluție sărurile greu solubile ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  ș.a.), separându-se anionii de cationi. În acest fel, cei doi parteneri se pot doza separat.



Pentru dozări ovasicantitative, unii componenți din aliaje și minereuri se pot solubiliza prin disolvări anodice (metoda electrografică).

Obs. La topire cu diferiți fondanți pot avea loc pierderi

prin volatilizare. La topire cu fondanți alcalini, mercurul rezultat prin reducere se volatilizează. La topire acidă cu sulfat acid de potasiu se poate pierde fluorul care antrenează în parte siliciul și borul.

La calcinare, peste o anumită temperatură, se pot pierde parțial din oxizi, cloruri etc.

Deci, în general, trebuie cunoscute stabilitățile termice ale diferitelor combinații chimice.

#### 2.4. Distrugerea substanțelor organice în vederea dozării elementelor anorganice

Elementele anorganice pot face parte din compoziția substanțelor organice (combinații complexe, compuși element-organici etc.) sau să fie amestecate cu acestea. Pentru analiza elementelor anorganice, substanțele organice trebuie distruse.

Există foarte multe posibilități de îndepărtare a substanțelor organice (prin oxidare), în funcție de natura produsului, cantitatea de substanță organică, scopul analizei ș.a.

Sărurile acizilor organici ale unor metale se pot transforma în oxizi prin calcinare sau se pot transforma în sulfati prin evaporare cu acid sulfuric.

Pentru a evita pierderea componentilor volatili (halogeni, P, As, Sb, S, B, Hg etc.) se iau precauțiuni necesare, lucrând în sisteme închise sau adăugind substanțe cu care formează combinații stabile.

Distrugerea substanțelor organice se poate face prin oxidare cu fondanți sau pe cale umedă (amestec de acizi, acizi + oxidanți, etc.).

Pentru topire oxidantă se pot folosi:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$  (în creuzet de argint),  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$  (în creuzet de nichel sau de oțel) etc. Pe cale umedă pentru distrugerea substanțelor



organice se întrebuintează adini concentrați, singuri sau în amestec:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fără și cu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . În unele cazuri se pot folosi și alți oxidanți (persulfat sau permanganat în mediu alcalin, clorat în mediu clorhidric etc.).

### 2.5. Pregătirea substanțelor organice pentru analiză

Substanțele organice conțin relativ puține elemente, cele mai frecvente fiind: C, H, O, N, halogenii (Cl, Br, I). Mai rar se întâlnesc elementele: S, P, As, Si, F, Hg, B, Li, Zn, Cd, Al, Pb etc.

Pentru analize (elementară și funcțională) calitativă și cantitativă, substanțele organice se purifică și se controlează purificarea lor prin determinarea unor anumite constante fizice (p.f., p.t., indicii de refracție, densitate, coeficient de adsorbție, cromatografie etc.).

Poate metodele de analiză elementară se bazează pe transformarea substanțelor organice în compuși anorganici, prin combustie, dezagregare (mineralizare). Substanțele care iau naștere ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  etc.) se identifică și se dozează prin metodele cunoscute din chimia analitică anorganică.

Pentru analiza funcțională organică se apelează la proprietățile fizico-chimice ale diferitelor funcții organice ce se pot determina prin metode chimice, fizico-chimice sau fizice. Din relațiile: structură-proprietate-caracteristică analitică, se interpretează rezultatele analitice.

În unele cazuri, pentru dozarea substanțelor organice cu unele funcții, acestea se transformă cantitativ în altele sau se transformă în combinații cu proprietăți fizico-chimice bine definite cu ajutorul reactivilor specifici.

În cazul unui amestec de substanțe organice, când nu se

pot doza împreună, se apelează la cele mai corespunzătoare metode de separare. Produsii separați (cantitativ) se dozează prin metode adecvate.

După mulți specialiști se afirmă că progresele realizate în ultimii 50 de ani în domeniul analizei organice și în automatizarea acestor metode, constituie unul din factorii cei mai importanți în dezvoltarea chimiei organice moderne.



## CAPITOLUL II

### METODE DE SEPARARE SI CONCENTRARE

## SEPARARI CANTITATIVE

Problema separării cantitative a mai multor elemente dintr-o soluție este o problemă dificilă și necesită o cunoaștere temeinică a chimiei, în general, și a chimiei analitice în special.

Pentru a se alege o anumită metodă de separare, trebuie să se cunoscă compoziția calitativă și ovasicantitativă a probei de analizat, gradul de exactitate cerut pentru analiză și cele mai corespunzătoare metode de dozare.

Separarea este funcție de metoda de dozare. In unele cazuri se pot efectua dozări de componenți (ioni, molecule) fără separări prealabile.

Separarea și dozarea mai multor componenți se poate efectua din aceeași probă sau pe probe diferite. In ambele cazuri, se va acorda o atenție deosebită tuturor operațiilor, pentru a se lucra cu cea mai mare precizie și fără pierderi.

### 1. Principiile generale de separare

Metodele de separare se bazează pe proprietățile fizico-chimice ale diferitelor combinații chimice: acido-bazice, redox, complexare, solubilizare, stabilitate termică etc. și pe posibilitatea de schimbare a acestor proprietăți (exemplu în solvenți organici etc.).

Cunoscând domeniile de precipitare, funcție de pH, se pot efectua precipitări selective (cu reactivi anorganici și, în special, organici) la pH controlat, în medii tampon.

Multe separări se bazează pe capacitatea elementelor



chimice de a forma, sau nu, combinații complexe cu diferiți reactivi, în diferite medii și pe diferența lor de stabilitate.

Stabilitatea termică diferită a componentilor permite o separare sau o dozare a unuia sau mai multor componente (distilare, volatilizare, termogravimetrie sau termodiferențial).

Diferența de solubilitate a unor combinații în apă și în solvenți sau amestecuri de solvenți organici, stă la baza tehnicii de extracție.

Diferitele variante de cromatografie (sau electrocromatografie) în coloană, în strat subțire și pe hîrtie, se întrebunțesă foarte mult la separarea substanțelor organice și anorganice. Aceste metode au la bază diferite procese: de adsorbție, repartiție sau schimb ionic, predominînd unul dintre acestea.

Componentii gazoși, sau substanțele care se pot aduce în stare gazoasă sau de vapori, se pot separa și doza prin cromatografie de gaze (aparate complet automatizate) sau cu analizoare automate de gaze, în special pentru procese industriale continue.

Pentru separări în vederea dozării componentilor, de multe ori se lucrează cu metode combinate. Exemple: analiză termică și diferite variante de cromatografie, extracții combinate cu diferite variante de cromatografie sau invers etc.

## 2. Separări prin electroliză

Metodele electrochimice sînt aplicate de foarte mult timp în practica analitică. Acestea s-au perfecționat mult prin posibilitatea controlului automat al potențialului (datorită progresului electrotehnicii), datorită cunoștințelor recente asupra proprietăților fizico-chimice ale soluțiilor, influența unor factori și fenomene asupra echilibrelor etc.

Cînd separarea se face în vederea dozării unor componente, elementele se pot depune cantitativ pe unul dintre electrozi și determina electrogravimetric sau prin solvirea depozitului și determinarea printr-o metodă corespunzătoare, în general, colorimetric.

Factorii principali care influențează separarea unui element de altele din soluție sînt: potențialul, natura și concentrația mediului (necomplexant sau complexant), pH-ul, temperatura etc.

La potențiale controlate (cu ajutorul potențiostatelor) se pot efectua simplu și rapid separări electrochimice ale elementelor cu potențiale de separare apropiate.

În cazul cînd separarea se poate efectua prin alegerea corespunzătoare a naturii mediului și a pH-ului, nu trebuie luate alte precauțiuni electrochimice.

Determinarea condițiilor de electroliză este necesară pentru o separare și o determinare precisă. Pentru aceasta, se trasează curba  $i=f(E)$  și se stabilesc condițiile optime de: mediu, agitare, temperatură, natura și suprafața electrozilor, intensitatea de curent, durata electrolizei etc.

Aparatura necesară este dată în fig.1.

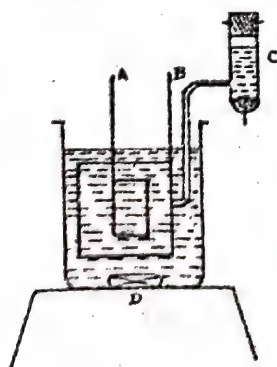


Fig.1

Separarea prin electroliză la potențial controlat. A,B - electrozi, C - electrodul de referință, D - agitator magnetic. (După J.J.Lingane, Anal.Chim.Acta., 2, 592, 1948).



Agitarea se poate efectua cu un agitator electromagnetic, prin rotirea sau vibrarea electrodului etc. În acest fel, se pot depune 200 mg metal în 10-15 minute.

### 2.1. Electroliza cu catod de mercur

Această variantă se întrebuintează (în general) pentru separarea componentilor principali (elemente care formează amalgam) de componentii în concentrație mică, ce rămân în soluție și care, după separare, se dozează printr-o metodă convenabilă.

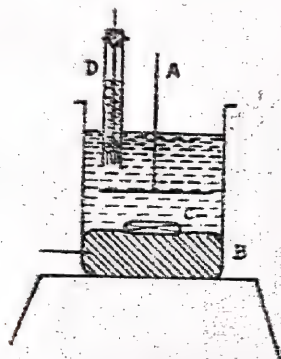


Fig.2

Electroliza cu catod de mercur la potențial controlat A - disc de platină (anod), B - electrod de mercur (catod), C - agitator magnetic, D - electrod de referință (După J.J.Lingane, Anal. Chim. Acta, 2, 595, 1948).

Fără controlul potențialului, în mediu de  $H_2SO_4$  0,1 N se depun: Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Cr, Mo, Pb, Bi, Se, Te, Os, Tl, Hg, Au, Pt, Ir, Rh, Pa.

Mn se depune greu. Ru, As, Sb nu se depun cantitativ.

Rămân în soluție: Al, B, Be, Ta, Nb, W, P.R., Ti, Zr, Th, U, V, Pu, majoritatea în stare de oxidare inferioară celei inițiale.

Prin controlul potențialului se mărește selectivitatea separărilor. Pentru o separare bună a două elemente chimice este nevoie de o diferență a potențialelor lor de semidreaptă de 250-300 mV. Un exemplu pentru separarea Cu, Bi, Pb, Sn, la potențial controlat, este dat de J.Lingane și L.Jones (Anal. Chem. 23, 1798 (1951). Potențialele de depunere ale Cu și Bi

În mediu tartric, în funcție de pH, sînt date în fig.3.

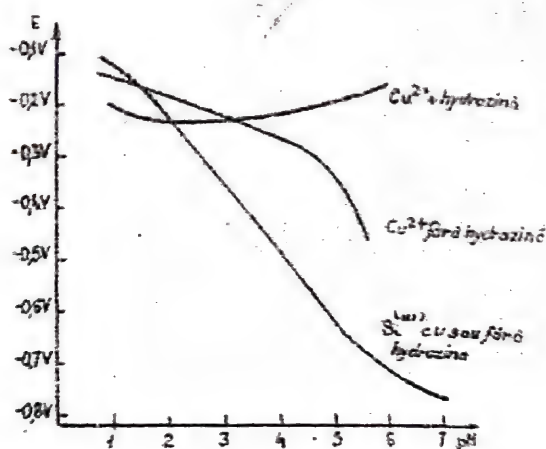


Fig.3

La pH = 5-6 se depune Cu, la pH = 4-5, Bi și apoi Pb. După distrugerea tartratului complex de Sn<sup>4+</sup>, se depune Sn.

Pentru separarea și concentrarea urmelor se întrebuițează un electrod cu suprafață foarte mică de: Pt, Hg, grafit, carburi etc. În ultimul timp, se întrebuițează mult polarografia amalgamelor, voltamperometria anodică și catodică și alte variante ale metodelor electrochimice, pentru separarea și concentrarea urmelor anorganice și organice (vezi polarografia).

## 2.2. Electroliza internă (pilă electrochimică)

Prin electroliză internă se înțelege sistemul de doi electrozi (de natură diferită) scurtcircuitat, pe care au loc fenomene redox, pe unul de oxidare, iar pe celălalt de reducere.

Un dispozitiv pentru electroliză internă este dat în fig.4.

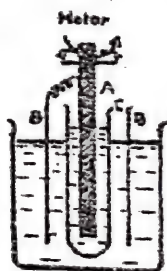


Fig.4

A-bară de zinc, B - electrod de platină, C-vas poros.



Pe un electrod de platină, scurtcircuitat cu unul de zinc,  
se pot depune urme de: Cu, Sb, Co, Bi etc.

Curba  $i=f(E)$  la depunerea cuprului pe electrodul de platină  
este reprezentată în fig.5.

Metodele electrochimice  
se aplică și pentru separarea  
și dozarea substanțelor orga-  
nice, prin metode directe sau  
indirecte, (exemplu vezi volt-  
amperometria).

Obs. Extracția și dife-  
ritele variante de cromato-  
grafie sînt prezentate în vol.II (p.652).

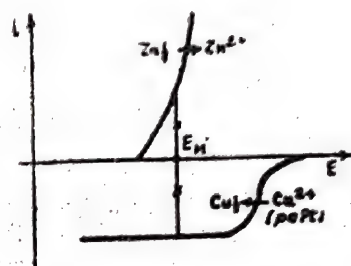


Fig.5

## C A P I T O L U L   I I I

### INTERPRETAREA REZULTATELOR ANALIZEI CHIMICE



### III.1. Aprecierea metodelor de analiză

(Extras din Al.I.Crișan, Metode fizice de analiză în chimia analitică, ODICP, 1970, vol.VI, pp.174-186).

Aprecierea unei metode de analiză se poate face pe baza următorilor parametri: domeniul cantitativ al metodei (domeniul de lucru și mărimea probei medii), selectivitatea metodei, specificitatea metodei, limita de determinare, sensibilitatea, greutatea execuției, aparatura necesară, timpul de lucru efectiv și timpii "morți" (rapiditatea), prețul, eroarea (precizia și exactitatea) etc.

#### 1.1. Nivelul de concentrație

Metodele de analiză se împart după concentrația reactanților și după mărimea probei medii luate inițial în lucru.

După ordinul de mărime al concentrației reactanților există următoarele tipuri de metode (domenii de lucru):

- molare: 0,1 M
- centimolare:  $1-9 \cdot 10^{-2}$  M
- milimolare:  $1-9 \cdot 10^{-3}$  M
- micromolare:  $1 \cdot 10^{-6}-9 \cdot 10^{-4}$  M
- nanomolare:  $1 \cdot 10^{-9}-9 \cdot 10^{-7}$  M

În funcție de cantitatea de probă medie inițială luată pentru analiză, metodele se împart în:

- gramice; până la 0,1 g
- centigramice:  $1-9 \cdot 10^{-2}$  g
- miligramice:  $1-9 \cdot 10^{-3}$  g
- microgramice:  $1 \cdot 10^{-6}-9 \cdot 10^{-4}$  g
- nanogramice:  $1 \cdot 10^{-9}-9 \cdot 10^{-7}$  g
- picogramice:  $1 \cdot 10^{-12}-9 \cdot 10^{-8}$  g.

Între domeniul de lucru și mărimea probei medii există o corelație dată de "conținutul relativ" al elementelor sau substanțelor care compun proba medie. Componentii unei probe sînt:

- componenți principali: 10-100%
- componenți secundari: 0,01-10%
- urme: < 0,01%.

### 1.2. Selectivitatea și specificitatea

O metodă analitică este selectivă cînd permite determinarea componentului dintr-o probă fără deranjamente din partea componentilor însoțitori.

O metodă de analiză este specifică atunci cînd permite determinarea unui component dintr-o probă, fără nici un deranjament din partea unui mare număr de alți componenți care pot fi prezenți.

Exemplu, determinarea  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{PMo})(\text{ox})$ . /ox - oxichinolină/.

Deranjamentul produs de componenții însoțitori se numește: "interferență".

Pentru aprecierea cantitativă a selectivității și specificității unei metode, se efectuează analize în prezență de cantități variabile de ioni însoțitori și o cantitate constantă a ionului de determinat.

Se execută determinări pe probe în care cantitățile de specii străine se pot afla în concentrații în care relația:

$$\varepsilon = \bar{X} - A \leq t_Q \cdot k \cdot s_{\bar{X}} \text{ este încă valabilă.}$$

$\varepsilon$  - abatere, eroare (eroare absolută)

$\bar{X}$  - valoarea medie experimentală

A - valoarea adevărată

t - criteriul statistic

Q - nivelul de semnificație /  $0 < Q \leq 0,05$  /



$K$  - numărul gradelor de libertate

$S_{\bar{x}}$  - abaterea (eroarea) medie pătratică a mediei de selecție.

Concentrația maximă a speciei chimice străine, exprimată în moli, pentru care expresia de mai sus este încă valabilă, se definește ca limită de deranjare, limita de perturbare sau limita de interferență și se notează cu  $C_{if}$ .

Gradul de selectivitate  $\chi$  al unei metode în prezența unei specii deranjatoare se definește ca raportul dintre limita de interferență  $C_{if}$  și concentrația speciei de determinat  $C_0$ :

$$\chi = \frac{C_{if}}{C_0}$$

Cu ajutorul parametrului  $\chi$  se pot aprecia metodele de analiză în privința selectivității lor față de o anumită specie chimică deranjatoare.

Din acest punct de vedere metodele se pot clasifica astfel:

$\chi < 0,1$ : metodă practic neselectivă

$0,1 \leq \chi < 100$ : " puțin selectivă

$100 \leq \chi < 1000$ : " cu selectivitate bună

$1000 \leq \chi < 10000$ : " cu selectivitate foarte bună

Cînd  $\chi > 10.000$ , se poate spune că specia chimică dată nu are nici o influență asupra metodei studiate, deci metoda este specifică.

### 1.3. Limita de determinare

Concentrația minimă de substanță care poate fi determinată într-o analiză se numește limită de determinare (calitativ - limită de identificare) și se notează  $C_{\chi_1}$  sau  $C_{\bar{x}}$ , care poate fi definită și cu ajutorul parametrilor statistici  $t_Q$  și

S sau  $t_Q$  și  $S_{\bar{X}}$ .

După Gottschalk, limita de recunoastere se definește:

$$C_{X_1} = \sqrt{2 \cdot t \cdot s}$$

$$C_{\bar{X}} = \sqrt{2 \cdot t \cdot S_{\bar{X}}}$$

Limita de determinare mai poate fi definită și în funcție de precizia aparatului de măsură.

Profesorul C. Liteanu a elaborat o nouă posibilitate micro-analitică pentru determinări sub limita de determinare (identificare) /Mikrochimica Acta, Wien, 1970, 715/.

#### 1.4. Sensibilitatea metodei

Comparativ, pentru aprecierea sensibilității metodelor de analiză se poate folosi funcția teoretică de determinare:

$$C_1 = f \cdot P_1$$

/  $C$  = concentrația,

$P$  = proprietate/

$$f = \frac{C_1}{P_1}$$

Valoarea dimensională a funcției  $f$  este o mărime care permite o comparare ușoară a metodelor.

Exemplu, în titrimetrie,  $f$  se exprimă în  $\text{moli/cm}^3$

în fotometrie,  $f$  se exprimă în  $\text{mg}$  sau  $\mu\text{g/uni-tate de absorbție etc.}$

în gravimetrie,  $f$  este o mărime fără dimensiuni.

Din relațiile de mai sus se observă că o metodă de analiză este mai sensibilă cînd factorul său de proporționalitate este mai mic. În acest caz,  $P_1$  este mare și erorile relative sînt (mai) mici.

Din punct de vedere al sensibilității, după criteriul  $f$ , metodele se clasifică astfel:



- $f > 1$ , metodă foarte puțin sensibilă,
- $1 > f > 0,5$ : metodă puțin sensibilă,
- $0,5 > f > 0,1$ : metodă sensibilă,
- $0,1 > f$ : metode foarte sensibile.

### 1.5. Modul de lucru

Metodele de analiză se deosebesc între ele și prin dificultățile teoretice și practice de efectuare. Din acest punct de vedere sînt metode simple ce se pot efectua de un personal cu pregătire medie (laboranți), sau metode mai complexe și dificile, ce se pot efectua numai de un personal cu calificare superioară și specializat (tehnicieni și analiști).

### 1.6. Aparatura necesară

Unele metode de analiză se pot efectua cu o aparatură simplă (metodele gravimetrice, titrimetrice), altele necesită o aparatură medie sau mai complicată și scumpă (metodele optice, electrochimice, termice, magnetice etc.).

Pentru analize de serie se apelează la o aparatură automată (de la luarea probelor pînă la înregistrarea rezultatelor).

### 1.7. Durata analizei

Se face o deosebire între timpul de lucru sau timpul activ  $t_a$  și timpul de așteptare (mort sau pasiv)  $t_p$ .

În timpul de lucru intră timpul necesar efectuării operațiilor cerute de metoda de analiză, exemplu: cîntărirea probei (luarea probei), adăugarea reactivilor, decantări, filtrări, spălări, citiri la biuretă sau alte instrumente, calcule, reprezentări grafice etc.

Se consideră ca timp mort, timpul în care se așteaptă terminarea unor operații ca: uscarea, calcinarea, solubilizarea, încălzirea, răcirea, evaporarea etc.

Se consideră durata totală a unei analize timpul consumat din momentul luării probei și pînă în momentul predării rezultatului.

Cînd se execută o singură probă, durata totală este:

$$t_t = t_a + t_p \quad (1)$$

Cînd se execută  $n$  probe paralele, durata este:

$$t_t = n \cdot t_a + 2t_p \quad (2)$$

Din (2) se vede că, și în cazul unor metode de mai lungă durată, se poate scurta  $t_t$ , lucrînd pe mai multe probe simultan și recuperînd timpii morți printr-o bună organizare a succesiunii operațiunilor.

Există, în funcție de durată ( $t_t$ ) și de numărul probelor ( $n$ ) care se pot efectua în 8 ore de lucru:

- metode rapide:  $t_t < 10$  minute ( $n > 30$ ),
- metode de mică durată:  $10$  minute  $< t_t < 1$  h ( $n=8-30$ ),
- metode de mare durată:  $1$  h  $< t_t < 4$  h ( $n=2-8$ ),
- metode de foarte mare durată:  $t_t > 4$  ore ( $n < 2$ ).

### 1.8. Pretul analizei

Pretul unei analize constă din suma costurilor parțiale date de: reactivii folosiți, mîna de lucru, timpul (ore-muncă), amortizarea aparaturii, regia generală a laboratorului (apă, curent electric, gaz, plata personalului etc.).

Este evident că se tinde spre folosirea metodelor celor mai ieftine în general.

### 1.9. Informația metodei

Orice metodă de analiză chimică constituie în fond un mijloc de a obține o informație despre proba de analizat. Din această cauză, în ultimii ani a început introducerea în analiza chimică a conceptelor teoriei matematice a informației, care



face parte din teoria generală a ciberneticii.

La analiza chimică se obține totdeauna o informație care poate servi în scop productiv sau științific.

Shanon (1948) a demonstrat că măsura cantității de informație este entropia experimentului (entropia informațională), notată cu H:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_n) = - \sum_{k=1}^n p_k \log p_k$$

unde  $p_k$  este probabilitatea de apariție a evenimentului  $k$ .

Această formulă este asemănătoare cu cea a entropiei termodinamice dată de Boltzman (cu 50 ani mai devreme):

$$S = - k \sum_{i=1}^n p_i \log p_i$$

$k$  - constanta lui Boltzman

$p_i$  - probabilitatea ca sistemul să se afle în stare energetică  $i$ .

Pe baza formulei cantității de informație, Brillouin a dedus un caz particular, prin care a exprimat cantitatea de informație obținută la măsurarea unei lungimi  $L$  cu precizia  $\Delta$ :

$$I = k \ln \frac{L}{\Delta}$$

Această formulă a fost aplicată și adaptată la analizele chimice de Liteanu și Crișan, care au calculat cantitatea de informație în funcție de media  $\bar{X}$  și de eroarea medie pătratică de selecție  $S$ :

$$I = k \cdot \log \frac{\bar{X}}{0,7979 \cdot S} \approx k \log \frac{\bar{X}}{0,8 \cdot S}$$

Cu ajutorul acestei expresii se poate face o apreciere și o comparare a unor metode de analiză.

Exemplu, la determinarea fosfatului ca  $\text{BiPO}_4$ , s-a obținut

$I = 2,87$  unități zecimale de informație,

- la determinarea  $PO_4^{3-}$  ca  $Mg_2P_2O_7$  s-a obținut  $I = 2,67$  unități.

Ambele metode dau practic aceeași cantitate de informație.

Uneori este util a se înlocui pentru aprecierea și compararea metodelor și prețul unității de informație ( $a$ ).

$$a = \frac{C}{I} \quad C - \text{prețul total al analizei.}$$

Cu ajutorul lui  $a$  se pot alege apoi metodele care dau cantitatea maximă de informație, la preț scăzut și în timp  $t$  util. Deci, se pot alege metodele care vor da eficiența maximă a informației obținute:

$$\eta = \frac{I}{C \cdot t}$$

#### 1.10. Precizia metodei

Termenul de precizie este folosit pentru a descrie reproductibilitatea rezultatelor.

O metodă de analiză este precisă dacă și numai dacă pe tot domeniul de concentrații sînt satisfăcute inegalitățile:

$$|\bar{X} - X_1| \leq \Delta x \quad \wedge \quad \Delta x < g \cdot X$$

(aici  $x$  este cea mai mică diviziune a aparatului de măsurat).

Se mai poate scrie:

$$|\bar{X} - X_1| \leq t_{q,k,n} \wedge t_{q,k,s} < g\bar{X}$$

Se vede că parametrul statistic care reflectă abaterea medie a unui rezultat de la media  $X$  este  $\underline{S}$ , dar dispersia medie a rezultatelor se apreciază cu ajutorul parametrului statistic  $\underline{S}^2$ .

Dacă este necesar să se compare între ele două metode,



caracterizate de dispersiile  $S_1^2$  și  $S_2^2$ , atunci se poate folosi criteriul F:

$F_{exp} < F_{0,05}$ : metodele au aceeași precizie

$F_{0,05} \leq F_{exp} < F_{0,01}$ : metoda cu  $S^2$  mai mic este probabil mai precisă decât cea cu  $S^2$  mai mare,

$F_{0,01} \leq F_{exp} < F_{0,001}$ : metoda cu  $S^2$  mai mic este mai precisă decât cea cu  $S^2$  mai mare,

$F_{0,001} \leq F_{exp}$ : metoda cu  $S^2$  mai mic este mult mai precisă decât cea cu  $S^2$  mai mare.

Este natural că la selectarea metodei necesare se va alege metoda care asigură precizia impusă de nevoile practice.

Nu trebuie scăpat din vedere că parametrii statistici depind de parametrii chimici care caracterizează metodele de analiză.

În cazul metodelor titrimetrice, parametrul chimic de care depinde dispersia  $S^2$  este raportul:

$$\frac{(\Delta P)_{k, c, e \max.}}{\Delta P_{\min.}} \leq 1$$

$\Delta P$  - saltul proprietăților la punctul final al titrării, (determinat de constanta globală de echilibru  $k$  a reacției, de concentrația  $c$  a reactanților și de eroarea maximă admisă  $e_{\max}$ )

$\Delta P_{\min}$  - este diviziunea minimă pe care o măsoară aparatul la punctul final (în titrimetria chimică  $\Delta P_{\min}$  este intervalul de viraj al indicatorului).

În cazul metodelor gravimetrice și al celor bazate pe curbe de etalare, parametrul de care depinde dispersia  $S^2$  este:

$$\frac{\Delta P}{\Delta c} \gg 1$$

$\Delta P$  - variația de proprietate (greutate, extincție, curent etc.), de-a lungul întregului domeniu cantitativ al metodei.

$\Delta c$  - variația concentrației de-a lungul aceluiași domeniu.

La selecția metodelor se vor avea în vedere mai ales metodele al căror raport este foarte mare.

### 1.11. Exactitatea metodei

O metodă de analiză este exactă dacă și numai dacă pe întregul domeniu de concentrație al metodei este satisfăcută inegalitatea:

$$|A - \bar{X}| \leq |\epsilon| \quad (1)$$

Cu cât eroarea este mai mică cu atât exactitatea este mai mare.

Exactitatea este cel mai important parametru al unei metode de analiză, deoarece numai o metodă exactă se poate folosi în producție și în cercetare și numai metodelor exacte li se pot atașa și alți parametri care să le caracterizeze (precizie, sensibilitate).

Deci, toate metodele care nu satisfac inegalitatea (1) vor fi apreciate ca fiind inexacte și deci nu pot fi luate în considerare la nici un fel de selecție, în vederea aplicării în practică.

În titrimetrie, parametrul de care depinde îndeplinirea condiției (1) este:

$$\left| \frac{\bar{P}_f}{P_e} \right| \geq 1 \quad (2)$$

$\bar{P}_f$  - valoarea proprietății urmărite la punctul final al titrării,

$P_e$  - valoarea proprietății la punctul teoretic de echivalență al titrării.



În gravimetrie și în metodele bazate pe curbe de etalonare, parametrii de care depinde exactitatea sînt:

$$\left| \frac{\bar{f} \cdot \bar{P}_{\min}}{f \cdot P_{\min}} \right| \geq 1 \quad (3) \quad \text{și} \quad \left| \frac{\bar{f}}{f} \right| \geq 1 \quad (4)$$

(aceste raporturi se fac ca să fie supraunitare).

Metodele sînt exacte cînd raporturile (3 și 4) au valori apropiate de unitate.

### 1.12. Repartiția preciziei și exactitatea rezultatelor analizei

În fig.6 - se prezintă patru variante a rezultatelor a cinci determinări.

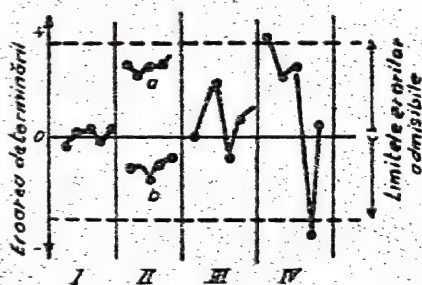


Fig.6

În cazul I toate cele cinci determinări prin aceeași metodă dau o valoare foarte mică a abaterii de la conținutul real. Acest fel de rezultate le numim precise și exacte(sau reale).

În cazul II, seria de determinări prin două metode dă rezultate bune, reproductibile cu o eroare pozitivă sau negativă (a sau b), dar mărimea medie a erorii se abate de la zero. Cu alte cuvinte, rezultatul mediu a cinci determinări prin fiecare din cele două metode (a sau b) este mai mare sau mai mic decât valoarea reală. Limita admisibilă a erorilor, arătată prin linie întreruptă se deplasează în funcție de conținutul

elementelor de determinat și de condițiile care se ridică față de precizia și exactitatea analizei. Metoda care, dacă o bună reproductibilitate poate fi inutilizabilă, dacă mărimea erorilor depășește limitele admisibile. Însă, pentru asemenea cazuri, se poate introduce o corecție în rezultatul final al determinării.

În exemplele III și IV rezultatele sînt foarte împrăștiate. Aceste metode nu sînt precise și aplicarea lor nu este indicată dacă, bineînțeles, diferitele determinări depășesc limita abaterilor admisibile de la conținutul real.

Sursele erorilor pozitive și negative pot fi cele mai variate (de exemplu, aplicarea unei metode nesigure de determinare, nerespectarea cu strictețe a tuturor condițiilor indicate de modul de lucru al analizei, erorile cauzate de aparatele de măsură, folosirea unor reactivi impuri, munca neglijentă a analistului etc.).

Exactitatea rezultatelor analizei se poate verifica prin mai multe procedee: analiza unui amestec artificial identic din punct de vedere al compoziției elementare sau a unei determinări martor, cu compoziție apropiată și analizată prin metode diferite.

Procedeul cel mai sigur de control al preciziei determinărilor este folosirea izotopilor radioactivi. În acest caz, la proba cîntărită se adaugă izotopul radioactiv al elementului de determinat și apoi se execută operațiile de dezagregare, separare, precipitare etc., după care se măsoară activitatea rezidului sau a soluției și, dacă se constată pierderi de element, se introduce corecția respectivă în rezultatele analizei.

Precizia și exactitatea rezultatelor depinde de experiența analistului, alegerea metodei de determinare, calitatea aparaturii și a reactivilor, interpretarea rezultatelor.



### III.2. PRELUCRAREA REZULTATELOR ANALIZEI CHIMICE

(Extras din C.Liteanu, Volumetrie, Ed.5-a, EDP 1969,p.17-29).

Analiza chimică fiind rezultatul unui şir de operaţii şi măsurători, fiecare avînd erorile corespunzătoare, rezultatul final va reflecta suma acestor erori, faţă de valoarea adevărată (A) sau media rezultatelor ( $\bar{X}$ ). Ținînd cont că, rezultatele analizelor chimice sînt guvernate de legi statistice, interpretarea acestor rezultate, compararea metodelor şi alegerea celei mai corespunzătoare metode de analiză după un criteriu ştiinţific se poate face prin aplicarea statisticii matematice.

În statistica matematică, eroarea sau abaterea este diferenţa  $A - X_1$  sau  $\bar{X} - X_1$  ( $X_1$  = valoarea experimentală).

Această diferenţă  $A - X_1 = \bar{X} - X_1 = \epsilon_a$  se numeşte eroare absolută, iar raportul:

$$\frac{\epsilon_a}{\bar{X}(A)} \cdot 100 = \epsilon_r \%, \text{ eroare relativă procentuală.}$$

În practica analitică, funcţie de natura analizei şi metodei,  $\epsilon_r \% \leq 1\%$ .

În analiza chimică (respectiv, în oricare determinare experimentală) pot interveni două tipuri de erori: sistematice şi întîmplătoare (accidentale).

2.1. Erori sistematice ( $\epsilon_{\text{sist.}}$ ) sînt erori a căror sumă (într-un şir de determinări oricît de mare) are o valoare finită, pozitivă sau negativă:

$$\epsilon_{\text{sist.}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \epsilon_i \neq 0$$

Cînd eroarea sistematică este cunoscută, aceasta se elimină sau se Ține cont de ea:

$$\bar{X} = \bar{X}_{\text{exp.}} \pm \epsilon_{\text{sist.}}$$

Erorile sistematice pot fi: de concepție a metodelor de analiză și de execuție (aparatură, reactivi, personal de laborator etc.). Pentru depistarea lor există mai multe posibilități: analiza probei martor, analiza probelor cu conținut cunoscut etc.

Erori întâmplătoare ( $\varepsilon$  înt. accidentale sau aleatoare) sînt erori a căror sumă este nulă (pentru un șir de determinări suficient de mare):

$$\varepsilon_{\text{înt.}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 0$$

Erorile întâmplătoare individuale nu se pot elimina. Ele au o mărime (absolută) cel mult de ordinul preciziei instrumentului de măsurat.

Deoarece o măsurare este întotdeauna însoțită de o eroare întâmplătoare, este necesar să se cunoască legile de bază ale fenomenelor întâmplătoare, legi studiate de teoria probabilităților.

Prin proprietățile menționate, se pot deosebi erorile sistematice de cele întâmplătoare.

Pentru serii mari de determinări ( $n > 30$ ), se aplică legea distribuției normale a lui Gauss.

În cazul cînd se fac un număr mic de determinări ( $n < 5$ ) se folosește dispersia de selecție ( $s^2$ ).

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}$$

În continuare se va folosi eroarea medie pătratică a unei determinări  $X$ :



$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n - 1}}$$

precum și eroarea medie pătratică  $s_{\bar{X}}$  a mediei de selecție:

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n(n - 1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Această apreciere a mediei generale, cu ajutorul unui număr mic de determinări, se spune că se realizează cu ceea ce se numește o selecție redusă. Pentru aceasta, va trebui să se cunoască distribuția mărimii:

$$t = \frac{|\bar{X} - X|}{s}, \text{ respectiv } t = \frac{|A - \bar{X}|}{s_{\bar{X}}}$$

Distribuția variabilei  $t$  (funcție de frecvență) are loc după legea lui Student (W.Gosset), care este de forma:

$$f(t) = B_k \left(1 + \frac{t^2}{k}\right)^{-\frac{k+1}{2}}$$

în care  $B_k$  este o mărime constantă, iar  $k=n-1$  este numărul gradelor de libertate.

Pentru  $k \rightarrow \infty$ , distribuția variabilei  $t$  tinde către distribuția normală și este deosebit de important, deci, să se noteze că pentru o anumită probabilitate valoarea lui  $t$  depinde de numărul gradelor de libertate  $k=n-1$  deci de numărul de determinări.

În fig.7 se reprezintă graficul curbei de distribuție a variabilei  $t$  (Student) pentru  $k=1$  și  $k=5$ .

2.2. În cazul unui număr redus de determinări (selecție redusă), valoarea intervalului de o parte și de alta a mediei de selecție  $\bar{X}$  în care se găsește o determinare oarecare  $X_1$ ,

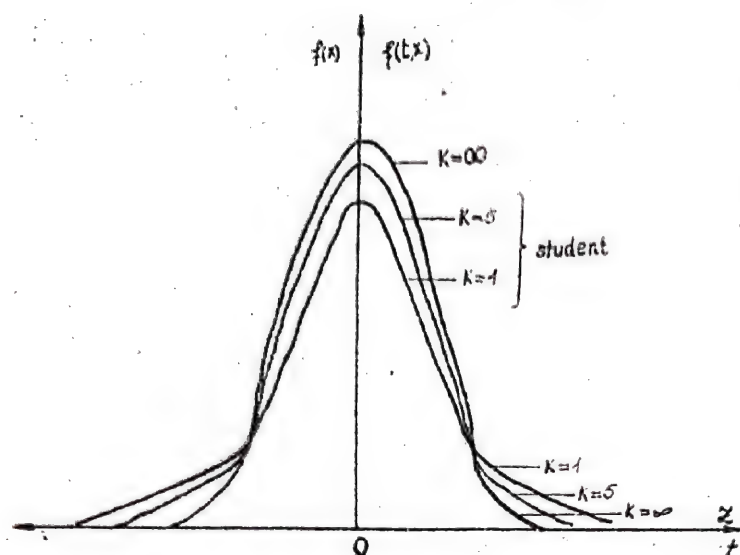


Fig.7.

este dată de expresia t.s.. Așadar, se poate scrie:

$$\bar{X} - t.s < X_1 < \bar{X} + t.s$$

Intervalul de o parte și de alta a mediei aritmetice de selecție  $\bar{X}$ , în care se găsește valoarea adevărată A sau ceea ce se numește intervalul de încredere, este dat de relația:

$$\varepsilon = 2t.s_{\bar{X}}$$

Așadar, se poate scrie:

$$\bar{X} - t.s_{\bar{X}} < A < \bar{X} + t.s_{\bar{X}}, \text{ adică}$$

$$\bar{X} - t \frac{s}{\sqrt{n}} < A < \bar{X} + t \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ respectiv}$$

$$\bar{X} - \varepsilon < A < \bar{X} + \varepsilon$$

Diferența  $\bar{X}-A$  este o măsură a exactității analizei efectuate.

În tabelul 1 se dau valorile  $t$  în funcție de numărul gradelor de libertate  $k=n-1$  și de probabilitatea aleasă  $P$  în %.

În cele ce urmează se va nota cu  $t$  și  $t_p$ , adică se va specifica întotdeauna siguranța aleasă.

Să considerăm de exemplu, că la stabilirea titrului (1) unei soluții de HCl cu oxalat disodic, s-au obținut următoarele valori:  $4,422 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,423 \cdot 10^{-3}$  și  $4,415 \cdot 10^{-3}$ . Media aritmetică va fi:  $\bar{X} = 4,420 \cdot 10^{-3}$  și  $s_{\bar{X}} = 2,24 \cdot 10^{-6}$ ,  $s^2 = 1,5 \cdot 10^{-11}$  și



Tabelul 1

k	P=90%	P=95%	P=99%	k	P=90%	P=95%	P=99%
1.	6,31	12,71	63,66	8	1,86	2,30	3,36
2.	2,92	4,30	9,93	9	1,83	2,26	3,25
3.	2,35	3,18	5,84	10	1,81	2,23	3,17
4.	2,13	2,78	4,60	20	1,72	2,09	2,85
5.	2,02	2,75	4,03	30	1,70	2,04	2,75
6.	1,94	2,45	3,70	60	1,67	2,00	2,66
7.	1,90	2,37	3,50	120	1,66	1,98	2,62

deoarece  $k=3-1=2$  determinări independente, pentru  $P=95\%$ ,  $t=4,30$  și  $\bar{E} = 4,30 \cdot 2,24 \cdot 10^{-6} = 9,6 \cdot 10^{-6}$ . În concluzie, acest rezultat ar trebui scris astfel:

$$T = 4,420 \cdot 10^{-3} \pm 9,6 \cdot 10^{-6}, n=3, s^2 = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

Factorul (F) va fi:

$$F = \frac{4,42 \cdot 10^{-3} \pm 9,6 \cdot 10^{-6}}{3,6465 \cdot 10^{-3}} = 1,2131 \pm 0,0027$$

Încă un exemplu de prelucrare și prezentare a rezultatelor unei analize chimice.

La analiza conținutului de fier al unui minereu, după metoda cu permanganat, s-au găsit următoarele valori:

$$24,42\%, 24,31\%, 24,56\%, 24,51\%$$

Rezultatul se va prezenta astfel:

$$Fe = 24,45\%, n=4, s^2 = 1,21 \cdot 10^{-2}$$

2.3. Dispersia este un indice de mare importanță pentru analiza chimică și oam o dată cu creșterea numărului de determinări, ea scade, nu este indiferent cu câte determinări s-a obținut. De aceea și indicarea acestui număr este absolut necesară.

Prelucrarea statistică a rezultatelor unei analize chimice nu se limitează desigur numai la calculul și exprimarea acestor rezultate, ci are aspecte cu mult mai numeroase și de un interes deosebit.

2.4. Cu ajutorul statisticii matematice se pot studia următoarele:

a. Aprecierea unei metode de analiză după rezultatele obținute pe probe cu conținut cunoscut.

b. Compararea dispersiilor cu două metode folosite de același chimist pe același material sau cu aceeași metodă, dar de doi chimiști, ori de același chimist, dar în laboratoare diferite.

c. Compararea rezultatelor (mediilor) obținute cu aceeași metodă și pe același material, de către doi chimiști în același laborator sau în laboratoare diferite, ori de același chimist în laboratoare diferite.

d. Compararea rezultatelor (mediilor) obținute cu două metode, de doi chimiști analiști în același laborator sau în laboratoare diferite sau de un chimist analist în același laborator ori în laboratoare diferite.

e. Eliminarea rezultatelor îndoielnice.

Se dau exemple de calcul statistic pentru cazurile a, b și e.

2.5. Aprecierea unei metode de analiză după rezultatele obținute pe probe cu conținut cunoscut. Pentru a stabili gradul de exactitate, respectiv eventuala eroare sistematică a unei metode de analiză, se fac o serie de determinări pe probe cu conținut cunoscut. Să considerăm, de exemplu, că se ia în lucru o cantitate de substanță de 2,655 mg, iar rezultatul determinărilor în număr de patru este următorul:



$$\bar{X} = 2,649; 2,640; 2,645; 2,652$$

$$\bar{X} = 2,6465 \text{ mg}, s^2 = 2,7 \cdot 10^{-6}, s_{\bar{X}} = 2,6 \cdot 10^{-3}.$$

Pentru a calcula intervalul de siguranță în care cu probabilitatea dorită va trebui să se afle valoarea adevărată, se pleacă de la formula:

$$t = \frac{|\bar{X} - A|}{s_{\bar{X}}} = \frac{2,655 - 2,6465}{2,6 \cdot 10^{-3}} = 3,27$$

Pentru  $P = 95\%$  și pentru  $k = 4 - 1 = 3$ ,  $t_{95\%} = 3,18$ ,

$\epsilon = t s_{\bar{X}} = 3,18 \cdot 2,6 \cdot 10^{-3} = 8,3 \cdot 10^{-3}$ . Deci pentru  $P = 95\%$  intervalul de siguranță va fi între 2,6382 mg și 2,6548 mg și cum valoarea adevărată  $2,655 > 2,6548$ , rezultă că valoarea  $t = 3,27$  a apărut din cauza unei erori sistematice.

Așadar, în probleme de acest tip se calculează mai întâi

$$t = \frac{|\bar{X} - A|}{s_{\bar{X}}}$$

și dacă pentru numărul de determinări folosit

$(n-1=k)$  și în funcție de probabilitatea  $P$ ,  $t > t_p$ , media aritmetică de selecție este afectată de o eroare sistematică.

Așadar, pentru probabilitatea aleasă, diferența  $|\bar{X} - A|$  poate fi egală cel mult cu  $t \cdot s_{\bar{X}}$ , încît dacă  $|\bar{X} - A| > t \cdot s_{\bar{X}}$ , rezultatul  $\bar{X}$  este afectat de o eroare sistematică; metoda deci nu este suficient de exactă.

2.6. Compararea dispersiilor obținute cu două metode folosite de același chimist analist pe același material sau cu aceeași metodă, dar de doi chimiști, ori de același chimist dar în laboratoare diferite. Indiferent cum se obțin cele două rezultate, deci cele două selecții, cu  $n_1$  și  $n_2$  determinări, raportul, respectiv variabila:

$$F_{k_1, k_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

are funcția de frecvență de forma:

$$f(F) = C_{k_1, k_2} \frac{\left(\frac{k_1}{2} - 1\right) F^{\frac{k_1}{2} - 1}}{(k_2 + k_1 F)^{\frac{k_1 + k_2}{2}}}$$

(în expresia  $F_{k_1, k_2}$ , cu indiciile 1 se notează dispersia cea mai mare).

În fig.8 se arată graficele acestei funcții pentru perechile  $k_1, k_2$ : 10,  $\infty$  ; 10, 50 și 10, 40 grade de libertate, iar în tabelul 2 se dau valorile variabilei  $F$  pentru probabilitățile de 95% și 99% și în funcție de numărul grade-  
lor de libertate  $k_1 = n_1 - 1$  și  $k_2 = n_2 - 1$ .

Să considerăm următoarele două serii de determinări:

6,2; 5,9; 6,0; 6,1

și

5,7; 6,1; 5,3; 6,3; 5,6

$$\bar{X}_1 = 6,05, \bar{X}_2 = 5,80; s_1^2 = 1,67 \cdot 10^{-2}; s_2^2 = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ și } F = \frac{1,60 \cdot 10^{-1}}{1,67 \cdot 10^{-2}} = 9,58.$$

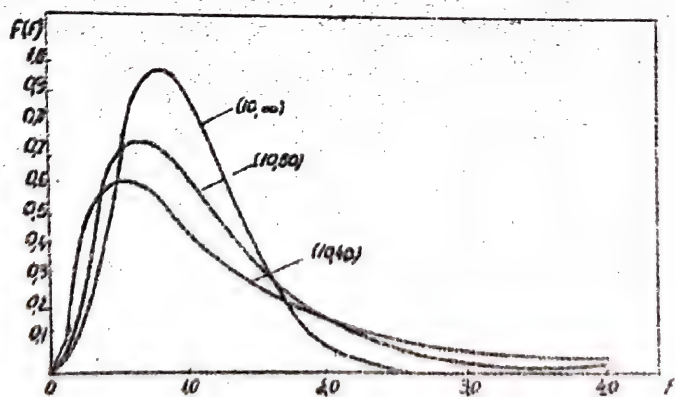


Fig.8. Curbele de distribuție a variabilei  $F$ .

Pentru  $k_1 = 4$ ,  $k_2 = 3$  și  $P = 95\%$ ,  $F = 9,12$ , înoft deosebirea dintre cele două dispersii este semnificativă, adică cele



două dispersii nu estimează aceeași dispersie generală  $\sigma^2$ , respectiv cele două metode au precizii diferite.

Tabelul 2

Valorile variabilei F în funcție de numărul gradelor de libertate  $k_1$  și  $k_2$  pentru  $P = 95\%$

$k_2 \backslash k_1$	1	2	3	4
1	161	200	216	225
2	18,51	19,00	19,16	19,25
3	10,13	9,55	9,28	9,12
4	7,71	6,94	6,59	6,39
5	6,61	5,79	5,41	5,19
6	5,99	5,14	4,76	4,53
7	5,59	4,74	4,35	4,12
8	5,32	4,46	4,07	3,84
9	5,12	4,26	3,86	3,63
10	4,96	4,10	3,71	3,48

**2.7. Eliminarea rezultatelor îndoielnice.** Este o problemă de mare importanță pentru chimistul analist și se pune atunci când într-o serie mică de determinări, una este mult diferită de restul șirului. A elimina o determinare, din cele puține obținute, fără a fi necesar, ar fi o pierdere. Inglobarea în medie, fiind totuși afectată de o eroare sistematică, poate modifica mult media și "impurifica" întregul rezultat.

Pentru rezolvarea acestei importante probleme s-au propus mai multe criterii. Iată unul din acestea, care folosește criteriul  $t$  din distribuția Student.

Se calculează mărimea  $t$  cu ajutorul formulei:

$$t = \frac{|\bar{X}_{n-1} - X_d|}{s \sqrt{\frac{n}{n-1}}}$$

în care  $X_d$  este determinarea nesigură,  $\bar{X}_{n-1}$  este media aritmetică calculată cu restul de  $n-1$  determinări iar

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\bar{X}_{n-1} - x_i)^2}{n-2}}$$

Dacă  $t > t_p$  pentru siguranța aleasă, rezultatul nesigur se va elimina; în caz contrar, nu va mai fi îndoielnic și participă la calculul mediei aritmetice alături de celelalte.

Astfel, din seria de determinări:

8,40; 8,74; 8,80

există îndoială asupra primului rezultat. Se va proceda astfel:

$$\bar{X}_{n-1} = 8,77, s = 4,24 \cdot 10^{-2}$$

și deci:

$$t = \frac{8,77 - 8,40}{4,24 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{3}{2}}} = 7,09$$

Pentru  $P = 95\%$  și  $k = 2 + 1 - 2 = 1$ ,  $t = 12,71$  (Tab.1), deci întrucît  $t < t_p$  acest rezultat se deosebește numai întâmplător de celelalte, astfel încît nu va fi eliminat.

Uneori aceeași problemă se pune nu cu o determinare a aceluiași chimist, ci cu o medie aritmetică obținută în alt laborator, asupra aceluiași material, de un alt chimist, dar după aceeași metodă.

Problema eliminării dintr-un șir de medii a unei asemenea medii aritmetice se rezolvă întocmai ca și în cazul unor determinări efectuate de același chimist în același laborator.



B I B L I O G R A F I E

- Lauroix Y., Analyse chimique. Interprétation des résultats par le calcul statistique, Paris, Masson, 1962.
- Mihoc G., Micu N., Elemente de teoria probabilităților și statistică, București, E.D.P., 1966.
- Nalimov, V.V., Primenenie matematicheskoi statistiki pri analize veschestva, Moskva, Fizmatgiz, 1960.
- Yula G.U., Kendall M.C., Introducere în teoria statisticii, București, Ed. științifică, 1969.

C A P I T O L U L   I V

V O L U M E T R I E

(TITRIMETRIE)



#### IV. VOLUMETRIE (Titrimetrie)

##### 1. Generalități

Volumetria sau titrimetria cuprinde metodele de dozare a unui element, a unui ion sau a unei substanțe, bazate pe măsurarea volumului de soluție de reactiv introdus în soluția de analizat astfel ca elementul, ionul sau substanța de dozat și reactivul să se găsească în cantități echivalente. Soluția de reactiv trebuie să fie de concentrație cunoscută. Cunoscând reacția care are loc și cantitatea de reactiv introdus, prin calculul stoichiometric se poate afla cantitatea de element, ion sau substanță de dozat.

Introducerea treptată a soluției de reactiv în soluția de analizat se numește titrare și constituie operația principală a volumetriei.

Momentul în care substanța de dozat și reactivul se găsesc în cantități echivalente se numește punct de echivalență. Acest moment se poate pune în evidență: prin schimbarea culorii soluției datorită reactivului, de exemplu; cu ajutorul unor substanțe (indicatori) care își schimbă culoarea în punctul de echivalență (volumetrie chimică); cu ajutorul unor aparate care indică schimbarea unei anumite proprietăți a soluției în punctul de echivalență (volumetrie fizico-chimică).

Momentul în care se termină titrarea se numește punct final al titrării și nu întotdeauna coincide cu punctul de echivalență. Pentru ca rezultatele să fie cât mai apropiate de cele reale, punctul final al titrării trebuie să fie cât mai aproape, înainte sau după punctul de echivalență.

Spre deosebire de analiza gravimetrică, analiza volumetrică prezintă avantajul că nu durează decât atât timp cât este necesar pentru introducerea reactivului până în punctul de echi-

valență (aprox. 5 min).

Se evită astfel o serie de operații îndelungate ca filtrarea, spălarea precipitatului, uscarea, calcinarea etc. De aceea analiza volumetrică se folosește în mod obișnuit pentru determinările în serie. Dacă în analiza gravimetrică nu se pot utiliza decât reacțiile cu formare de precipitate, analiza volumetrică folosește atât acest tip de reacții cât și reacțiile de neutralizare, reacțiile redox, reacțiile cu formare de combinații complexe și reacțiile cu formare de combinații puțin dissociate. Din acest punct de vedere, domeniul de aplicare al analizei volumetrice este mult mai larg decât cel al analizei gravimetrice.

În afară de tehnica titrării directe, când soluția substanței de analizat se titrează cu soluția de reactiv, în volumetrie se poate folosi după caz, unul din următoarele procedee indirecte:

1. Tittrarea substituentului, care constă în titrarea substanței rezultată din reacția între substanța de analizat și un reactiv adecvat. Un exemplu de astfel de titrare îl constituie dozarea ionului  $\text{Cu}^{2+}$  (ionul de determinat). Soluția conținând ionul  $\text{Cu}^{2+}$ , se tratează cu KI în exces și  $\text{I}_2$ , rezultat din reacția între  $\text{Cu}^{2+}$  și KI, se titrează cu o soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentrație cunoscută.

Deși KI este în exces, din această reacție rezultă o cantitate de  $\text{I}_2$  echivalentă cu cantitatea de  $\text{Cu}^{2+}$  de determinat. O astfel de tehnică se aplică atunci când desfășurarea reacției directe dintre substanța de analizat și reactiv este complexă sau când punctul de echivalență este greu de determinat.

2. Tittrarea exoesului de reactiv (retitrarea, titrarea inversă) se folosește de asemenea când titrarea directă este



difficilă, datorită fie vitezei relativ mici a reacției directe, fie greutateii de a determina punctul de echivalență. Procedeu constă în tratarea soluției substanței de analizat cu un volum exact măsurat de soluție de concentrație exact cunoscută a unei substanțe care reacționează cu substanța de analizat, astfel încât substanța introdusă să rămână în exces. După terminarea reacției, excesul se titrează cu soluția unui alt reactiv de concentrație exact cunoscută. Un exemplu de astfel de titrare îl constituie dozarea ionului  $\text{Cl}^-$  în soluție acidă, fiind prin titrare directă cu soluție de  $\text{AgNO}_3$ , punctul de echivalență este greu de determinat. Pentru dozare, soluției de  $\text{Cl}^-$  se adaugă un volum exact măsurat dintr-o soluție de concentrație cunoscută de  $\text{AgNO}_3$ , astfel ca aceasta să rămână în exces, iar excesul de  $\text{AgNO}_3$  se titrează cu o soluție de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  de concentrație cunoscută, folosind ca indicator ionul  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1.1. Aparatura pentru măsurarea volumelor

În afară de cântărire, o operație generală folosită în analiza volumetrică o constituie măsurarea volumelor de soluție. Unitatea de bază folosită în acest scop este litrul. Cel mai adesea se utilizează submultiplul acestuia, mililitrul egal cu  $10^{-3}$  litri.

Vasele de măsurat volume se împart în două categorii:

a) Vase pentru umplere, care măsoară volumul conținut în ele. Din această categorie fac parte baloanele (flacoanele) cotate. Dacă se scoate soluția din vas, volumul scos este mai mic decât volumul indicat de vas, deoarece o parte din soluție rămâne pe pereții acestuia.

b) Vase pentru golire, care măsoară volumul de soluție scos din ele. Din această categorie fac parte biuretele, pipetele, cilindrii gradați. Volumul de soluție conținut în astfel

de vase este mai mare decât cel indicat și anume cu cantitatea de soluție care rămâne pe pereții vaselor după scoaterea soluției.

Biureta (fig.9) reprezintă vasul principal de măsurat volume de soluție și constă dintr-un tub de sticlă gradat, avînd la partea de jos un sistem de închidere, format dintr-un tub de cauciuc cu o mîrgea de sticlă în interior (dispozitiv care prin strîngere în apropierea mîrgelei permite scurgerea soluției), dintr-un tub de cauciuc cu o clemă sau dintr-un robinet de sticlă.

Vîrful de sticlă al biuretei este efilat pentru ca picăturile de soluție să fie cît mai mici. Capacitatea unei biurete obișnuite este de 25 sau 50 ml. Tubul biuretei este gradat în mililitri și zecimi de mililitru (sutimile de mililitru se apreciază după poziția nivelului soluției între două semne care limitează o zecime de mililitru).

Există biurete cu capacitate de 1-5 ml numite semimicro-biurete, utilizate pentru titrări cu asemenea volume de soluție.



Fig.9



Fig.10

Tubul semimicro-biuretei, divizat în zecimi și sutimi de mililitru, comunică la partea inferioară cu un tub de sticlă cu robinet, terminat la partea superioară, deasupra nivelului biuretei, cu o pîlnie (fig.10). Acest dispozitiv permite umplerea biuretei.



Volumul de soluție folosit la titrare se determină prin schimbarea nivelului său în biuretă. Măsurarea unui volum de soluție se reduce deci la două citiri ale nivelului soluției, una înainte de a începe titrarea, cealaltă după ce s-a făcut titrarea. De aceea, citirea nivelului soluției trebuie să se facă cât mai exact posibil (până la sutimi de mililitru pentru biurete). În biuretă, suprafața soluției nu este plană ci are forma de menisc concav. De obicei se citește gradația de pe biuretă corespunzătoare vârfului meniscului, pentru lichidele incolore sau de culoare deschisă, sau gradația corespunzătoare marginii de sus a meniscului pentru lichidele intens colorate, prin care vârful meniscului nu se poate observa. În ultimul caz citirea este simplă de efectuat și cu erori foarte mici. În cazul lichidelor incolore sau de culoare deschisă, partea vizibilă a meniscului depinde de condițiile de iluminare care se pot schimba în funcție de nivelul soluției din biuretă. Pentru citirea corectă a nivelului soluției se recomandă ca în spatele biuretei să se așeze o bucată de carton sau de hîrtie mai groasă, înnegrită pe jumătate, cu jumătatea înnegrită în jos, astfel ca meniscul să se găsească pe partea albă. Dacă se apropie marginea părții înnegrite de vârful meniscului, pînă la distanța de 1-2 mm, fenomenele de reflexie pe suprafața meniscului sînt înlăturate, vârful meniscului se vede foarte clar și citirea nivelului se face corect (fig.11).

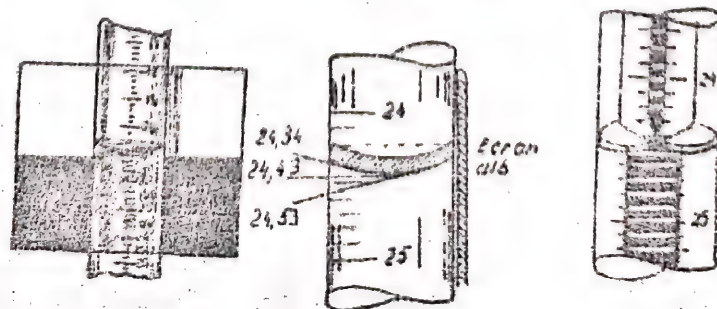


Fig.11

12 - 13

Unele biurete au pe partea opusă gradațiilor, o dungă colorată (roșie, albastră sau neagră) pe fond alb. Datorită fenomenelor de reflexie, în dreptul meniscului dunga se vede ca două triunghiuri care se unesc într-un vîrf comun. Se citește diviziunea corespunzătoare vîrfului comun (fig.12). Citirea gradației de pe biuretă trebuie făcută astfel, încît ochiul observatorului să se găsească pe orizontala care trece prin vîrfurile meniscului (fig.13). Dacă ochiul este deasupra acestei orizontale, se face o eroare în minus, în caz contrar se face o eroare în plus (erori de paralaxă).

Pentru a se evita erorile de paralaxă, unele biurete au gradațiile circulare sau semicirculare.

Citirea corectă se obține cînd partea din față a gradației se suprapune cu partea din spate.

Înainte de folosirea biuretelor, se verifică eficacitatea sistemului de închidere, în special la biuretele cu robinet. Pentru aceasta, biureta se fixează în stativ și se umple cu apă. Se deschide sistemul de închidere pînă cînd aerul rămas între acesta și vîrfurile biuretei se elimină, apoi biureta se închide. Dacă robinetul biuretei nu funcționează foarte ușor sau dacă biureta curge pe la vîrf sau pe lângă robinet, sistemul de închidere trebuie verificat și pus la punct. În cazul biuretelor cu robinet, acesta trebuie uns cu o unsoare specială pentru biurete, după ce în prealabil, atît robinetul cît și manșonul său, au fost curățite și șterse cu o cârpă uscată. Stratul de unsoare trebuie să fie destul de subțire pentru ca exoesul de unsoare să nu astupe orificiile biuretei, înfundînd-o. Apoi robinetul se introduce în manșonul său și se rotește de cîteva ori, în dreapta și în stînga, apăsîndu-l ușor în manșon. La o biuretă bine unsă, corpul robinetului,



după montarea la biuretă, este perfect transparent. După ungere, robinetul nu se mai scoate de la biuretă decât cînd o nouă ungere este necesară.

Biureta trebuie să fie perfect curată. Dacă este extrem de murdă, în special dacă are pe pereții interiori substanțe grase (de la unsoare pentru robinete, de exemplu) biureta se spală cu o soluție degresantă, cum e amestecul sulfochromic, soluția de săpun, soluția alcalină de  $\text{KMnO}_4$  etc. Asemenea soluție se introduce în biuretă pînă la umplerea completă a ei și se lasă cîteva minute pînă la cîteva ore, în funcție de cantitatea de substanțe grase de pe pereții biuretei. Se golește apoi biureta, prinzînd soluția de spălare în același vas din care s-a luat, deoarece soluția se poate folosi de mai multe ori. Se spală biureta umplînd-o de mai multe ori cu apă de la robinet, apoi se clătește de cîteva ori cu cîte puțină apă distilată. La o biuretă bine spălată, apa se scurge pe pereți fără a forma picături. Înainte de măsurare, biureta se clătește de cîteva ori cu soluția ce trebuie măsurată, pentru ca aceasta să nu se dilueze cu apa rămasă în biuretă.

Se umple acum biureta cu soluție de măsurat, pînă cînd nivelul soluției depășește cu cîteva centimetri gradația superioară a biuretei (notată cu cifra 0). Se deschide robinetul biuretei astfel ca aerul dintre robinet și vîrfurile biuretei să fie eliminat și ca vîrfurile meniscului să ajungă tangent la diviziunea zero (se aduce biureta la zero).

Picătura eventual rămasă pe vîrfurile biuretei se îndepărtează prin atingerea vîrfurilor biuretei de perețele paharului în care s-a scurs restul soluției.

Scurgerea soluției din biuretele cu capacitate de 25 sau 50 ml, se face lăsînd să picure soluția din ele cu o viteză de 3-4 picături pe secundă pentru a înlătura erorile mari

datorită aderenței soluției de măsurat la pereții biuretei. În unele cazuri, este necesar ca viteza de scurgere din biuretă a soluției de măsurat să fie mai mare. În asemenea cazuri, se deschide robinetul încît soluția să curgă liber pînă cînd nivelul ei ajunge la gradatia corespunzătoare volumului ce trebuie măsurat, se închide robinetul, se așteaptă 30 secunde (în acest timp nivelul soluției se ridică datorită soluției care se scurge de pe pereții biuretei) apoi se continuă scurgerea în picături pînă la volumul dorit. Măsurarea după acest ultim procedeu poate fi afectată de erori foarte mari în plus, dacă biureta nu este perfect curățită și soluția rămîne pe pereții ei sub formă de picături, care nu se mai scurg chiar după 30 secunde de așteptare.

Pentru a se evita dificultățile legate de umplerea și aducerea la zero a biuretei, s-au construit biurete automate (fig.14), prevăzute cu rezervor în care se introduce soluția,

trezirea acesteia în biuretă făcîndu-se fie datorită diferenței de nivel, fie cu un dispozitiv care creează în rezervor o suprapresiune ce urcă soluția în biuretă. După terminarea umplerii, nivelul soluției ajunge automat la diviziunea zero (0).

Toate operațiile de spălare, clătire, umplere a biuretei se fac cu biureta montată pe stativ. Apa de la robinet și apa distilată se toarnă în biuretă cu ajutorul unor pahare spălate

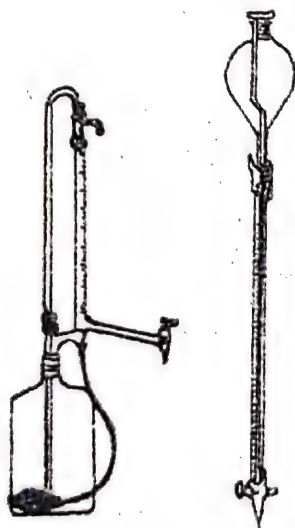


Fig.14



corespunzător, și nu direct de la robinet sau din pisetă, în biuretă. De asemenea, soluțiile degresante sau soluțiile de măsurat se toarnă în biuretă oînd aceasta este fixată pe stativ. Numai pentru ungerea biuretei, aceasta se demontează de pe stativ, se așează pe masă și se procedează la ungerea ei cum s-a arătat mai sus. Lichidele care au servit pentru spălare și clărire, afară de soluțiile degresante, se scurg într-un pahar așezat sub vârful de scurgere al biuretei și nu direct în chiuvetă, așezînd stativul cu biureta pe marginea chiuvetei.

Se recomandă ca toate titrările să se înceapă de la gradăția 0 (zero) a biuretei și să se efectueze cu o cantitate de soluție mai mică decît capacitatea biuretei. Umplerea biuretei a doua oară pentru continuarea unei titrări, duce la creșterea erorilor titrării, deoarece în acest caz volumul soluției se apreciază prin patru citiri ale nivelului, în loc de două. Volumul minim de soluție care se poate folosi la o titrare sau care se poate măsura cu o biuretă depinde de capacitatea biuretei, de precizia determinării și de precizia de citire a nivelului soluției. În general se recomandă ca, folosind o biuretă de 50 ml sau 25 ml, să nu se măsoare mai puțin de 20 ml, pentru ca, la o precizie de citire de 0,02 ml, eroarea să nu depășească 0,1%.

Spălarea semimicrobiuretei cu soluție degresantă se face astfel: se închid ambele robinete, se toarnă soluția în pîlnia biuretei pînă la umplerea acesteia, se deschide robinetul pîlniei astfel ca soluția să umple biureta, se închide acest robinet, se deschide robinetul biuretei ca soluția să ajungă pînă la vârful biuretei, se închide acest robinet, se umple din nou biureta cu soluție degresantă manevrînd corespu\_nzător robinetul pîlniei și se lasă biureta astfel umplută un timp suficient pentru curățire. Apoi, deschizînd complet robinetul biure-

tei și convenabil pe oel al pîlniei soluția de spălare, se aduce în vasul din care a fost luată. Biureta se spală apoi cu apă de la robinet astfel: robinetele biuretei fiind închise, se toarnă puțină apă de la robinet astfel ca apa să spele suprafața interioară a pîlniei. Se evacuează această apă, se repetă operația de clătire a pîlniei și evacuare a apei. Apoi pîlnia se umple cu apă de la robinet se deschide robinetul pîlniei pînă ce apa umple biureta. Se închide acest robinet. Se evacuează apa din biuretă. Se repetă spălarea biuretei de încă 3-4 ori. Deschizînd convenabil ambele robinete, restul de apă se evacuează complet. Spălarea de 3-4 ori cu apă distilată se face în același mod. Apoi, înainte de măsurare, biureta se clătește de două ori cu soluția de măsurat, procedînd ca mai sus, după care, deschizînd robinetul pîlniei se umple biureta pînă cînd vîrfurile meniscului ajunge tangent la diviziunea 0 (zero). Cantitatea de soluție rămasă pe vîrfurile biuretei se îndepărtează atîngînd vîrfurile biuretei de paharul în care s-au colectat soluțiile de clătire. Viteza de scurgere a soluției din semimicrobiurete în timpul măsurărilor sau al titrărilor trebuie să fie de 1 picătură la 3-4 secunde.

Baloanele (flacoanele) cotate sînt vase de forma arătată în fig.15 avînd pe gît un semn circular care indică pînă unde trebuie umplute pentru ca soluția din ele să aibă volumul înscris pe balonul respectiv.

Există baloane cotate și pentru umplere și pentru golire. Ele au pe gît două semne, oel inferior folosindu-se cînd balonul servește pentru umplere, iar oel superior, cînd balonul servește ca vas de golire.

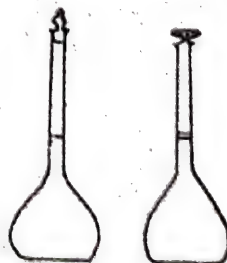


Fig.15



Baloanele cotate se curăță spălându-se cu soluții degresante, apă de la robinet și apă distilată. În cazul când curățirea nu se poate face cu metode chimice, se poate încerca curățirea cu bucățele de hîrtie de filtru și puțină apă, după care se spală cu apă de la robinet și se clătește cu apă distilată.

Balonul cotate se folosește pentru pregătirea soluțiilor de analizat sau a soluțiilor unor reactivi, cîntărind substanța respectivă cu precizie de cel puțin 0,1%, aducînd-o apoi cantitativ în balonul cotate (de obicei cu ajutorul unei pîlnii), solvînd-o și completînd conținutul flaconului cotate pînă aproape la semn. Dacă în timpul dizolvării are loc o degajare sau absorbție de căldură, se completează pînă aproape de semn după ce soluția a ajuns la temperatura camerei. Dacă după aducerea aproape de semn, deasupra semnului se găsesse picături de apă, acestea se iau cu o hîrtie de filtru înfășurată sul. Apoi se aduce soluția la semn (meniscul soluției tangent la semn), turnînd apa cu o pipetă astfel încît să nu se mai vîde gitul. Se astupă balonul cu dopul său și, răsturnîndu-l de cîteva ori, se omogenizează soluția.

Pipetele (fig.16) sînt vase pentru golire și sînt de două feluri: pipete fără gradații intermediare, cu care se poate măsura numai volumul indicat pe ele, și pipete cu gradații intermediare cu care se pot măsura și volume mai mici decît cele înscrise. Pipetele fără gradații intermediare pot avea un singur semn pe partea mai subțire de sus, și atunci pentru măsurare se golește pipeta pînă jos, sau pot avea două semne, cel de-al doilea fiind trasat pe partea subțire de jos, și atunci pentru măsurare se golește pipeta numai pînă la cel de-al doilea semn.



Fig.16

Pipetele cu gradații intermediare pot avea gradații până jos și, pentru măsurarea volumului maxim, ele se golesc până jos, sau gradațiile se termină mai sus de vârful pipetei și pentru măsurarea volumului maxim se golesc până la ultima gradație.

Înainte de folosire, pipetele se spală, dacă este necesar, cu o soluție degresantă. Pentru aceasta, se adaptează la capătul de sus al pipetei un tub de cauciuc cu clemă, se cufundă vârful pipetei suficient de adânc în soluție și se aspiră cu gura, cu atenție, aerul din pipetă. După ce pipeta s-a umplut, se închide cleva și se lasă soluția în

pipetă de la câteva minute la câteva ore, după cantitatea de impurități ce trebuie îndepărtată. După aceea se golește soluția în vasul din care s-a scos, se spală pipeta în exterior, se introduce vârful pipetei în apă de la robinet, pusă într-un pahar, se umple pipeta cu apă, se evacuează apa la chiuvetă și se repetă această spălare de 3-4 ori. Se șterge pipeta cu o cârpă uscată sau cu o hîrtie de filtru, apoi se clătește de 3-4 ori cu apă distilată pusă într-un pahar așa cum s-a procedat mai înainte la spălarea cu apă de la robinet. La scurgerea apei dintr-o pipetă curată, pe pereții acesteia nu trebuie să se formeze picături.

Înainte de măsurare pipetele se clătesc cu soluția ce trebuie măsurată. Pentru aceasta, pipeta se șterge la partea exterioară cu o cârpă uscată sau cu hîrtie de filtru, pentru



oa apa de pe pipetă să nu se scurgă în soluția de măsurat și s-o dilueze. Apoi se introduce pipeta cu vârful suficient de adânc în soluție, se aspiră cu gura aerul din pipetă pînă cînd soluția ajunge aproximativ la jumătatea înălțimii pipetei, se astupă orificiul superior repede, cu degetul arătător, și se întoarce astfel pipeta, rotind-o în jurul axei sale, încît soluția să ajungă pînă deasupra semnului sau diviziunii dinspre orificiul superior, dar nu chiar pînă la acesta. Apoi se îndreaptă pipeta cu vârful în jos, se scurge soluția din ea la chiuvetă și se repetă clătirea cu soluție de măsurat. Pentru măsurare, pipeta astfel spălată și clătită se introduce cu vârful în soluția de măsurat și aspirînd aerul cu gura, se umple pipeta pînă deasupra diviziunii de sus. Se astupă repede orificiul superior cu degetul arătător, se șterge pipeta la exterior cu hîrtie de filtru și se lasă apoi soluția să se scurgă din pipetă, slăbind puțin degetul arătător, pînă cînd meniscul soluției ajunge tangent la semn sau la diviziunea superioară (ochiul observatorului trebuie să se găsească pe aceeași orizontală cu diviziunea la care trebuie adus meniscul). Se atinge vârful pipetei de peretele interior al vasului cu soluția de măsurat pentru a desprinde picătura care uneori rămîne suspendată la vârful pipetei.

Se aduce apoi pipeta cu vârful lipit de peretele interior al paharului în care trebuie adusă soluția măsurată și deschizînd cu atenție orificiul superior, se lasă să se scurgă soluția în pahar pînă la diviziunea corespunzătoare volumului ce trebuie măsurat (pentru pipete gradate), pînă la diviziunea inferioară (pentru pipete cu două semne) sau pînă jos (pentru pipete cu un singur semn sau cu gradații pînă jos).

Scurgerea soluției se face astfel, încît nivelul să se

deplaseze cu un cm în 2-3 secunde. Dacă se lasă lichidul să se scurgă liber, după golire trebuie să se aștepte 20-30 secunde după care se verifică nivelul soluției aducându-l la diviziunea corespunzătoare și, trăgând încet vârful de-a lungul peretelui, se îndepărtează pipeta. La fel se procedează și pentru măsurarea cu pipetele care se golesc pînă jos.

Cantitatea de soluție rămasă la vârful pipetei, reținută prin capilaritate, nu se scutură și nu se elimină prin suflare sau prin încălzirea părții mai largi a pipetei cu mîna. La unele pipete diametrul orificiului inferior este astfel, încît soluția din pipetă să se scurgă liber în cel puțin 30 secunde și nu mai mult de un minut.

Este interzis să se măsoare cu pipeta soluții corozive (acizi concentrați, soluții concentrate de baze), soluții de substanțe toxice sau din care se degajă vapori sau gaze toxice (soluții de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{I}_2$  etc.) deoarece se pot produce accidente grave.

#### 1.2. Erorile de măsurare a volumelor

Eroarea de picurare se datorește faptului că, în general, este necesar un mic exces de reactiv pentru a se produce schimbarea care indică punctul de echivalență. Dar cum în apropiere de momentul echivalenței reactivul se introduce picătură cu picătură, e foarte probabil ca ultima picătură să rămînă aproape toată în exces. Dacă de exemplu, pentru observarea punctului de echivalență este necesar să se introducă 0,01 ml soluție de reactiv, iar ultima picătură care se introduce are 0,03 ml, înseamnă că 0,02 ml soluție de reactiv rămîn în exces și constituie eroarea de picurare, în valoare absolută. Raportată la un volum de soluție de reactiv de 20 ml folosit la titrare, eroarea de picurare din exemplul dat este de 0,1%.

Pentru a avea erori de picurare cât mai mici este necesar



să se folosească la titrare volume mai mari de reactiv și biurete care la scurgere formează picături cât mai mici. De asemenea se poate micșora eroarea de picurare dacă spre sfârșitul titrării se introduce în soluție nu picături întregi ci fracțiuni de picătură, lăsând ca la vârful biuretei să se scurgă o cantitate mică de soluție și luând această cantitate pe peretele vasului de titrare, cât mai jos în interior, sau aducând-o în soluție cu ajutorul unei baghete.

Eroarea de scurgere se datorește aderenței soluției din biuretă la pereții interiori ai acesteia. La soluțiile apoase diluate cantitatea de soluție care rămâne pe pereții biuretei la scurgerea soluției, depinde de suprafața pe care o umezește soluția și de viteza de scurgere.

Cu cât suprafața interioară a unei biurete este mai mică cu atât eroarea de scurgere devine mai mică. Dar suprafața interioară mică, pentru un volum dat o au biuretele cu diametru mare. La acestea însă, distanța între diviziuni este mai mică și se mărește mult eroarea de apreciere a nivelului soluției, deci se mărește eroarea de măsurare a volumului.

Prin urmare folosirea biuretelor cu diametru mare nu micșorează eroarea totală a determinării, deoarece micșorarea erorii de scurgere este compensată de creșterea erorii de măsurare a volumului de soluție.

Eroarea de scurgere poate fi mult micșorată prin mărirea duratei de scurgere. De aceea, titrarea se conduce cu înoetul și aproximativ în același ritm ca și la etalonarea biuretei sau ca și la stabilirea titrului soluției cu care se lucrează. În general, eroarea de scurgere este foarte mică, dacă soluția se scurge din biuretă cu viteza de 3-4 picături pe secundă la biuretele de 50 ml și cu 2-3 picături pe secundă la biuretele de 25 ml.

Eroarea de citire la măsurarea volumelor depinde de distanța dintre două semne consecutive de pe biuretă care marchează unitatea cea mai mică în care este gradată biureta. De obicei biuretele de 50 ml sînt gradate în zecimi de mililitru, iar cele de 25 ml, în jumătăți de zecimi de mililitru. Dacă volumul folosit se citește cu precizia de 0,1 ml, pentru volumul maxim de 50 ml se face o eroare de citire de 0,2%. Această eroare crește și mai mult dacă se folosesc volume mai mici. Pentru a micșora eroarea de citire a volumului sub 0,1% este necesar să se aprecieze și sutimile de mililitru. Folosind o lupă, se poate face citirea pe o biuretă de 50 ml la care o zecime de mililitru ocupă aproximativ 1 mm, cu o precizie de 0,02 ml. Avînd în vedere că un volum se apreciază prin două citiri (una înainte și una după titrare) eroarea maximă de citire pentru un volum de 40 ml va fi de 0,1%.

Eroarea de citire va fi cu atît mai mică, cu cît lungimea unei diviziuni mici de pe biuretă va fi mai mare (ceea ce permite să se citească nivelul soluției cu precizia de sutimi de mililitru) și cu cît volumul măsurat va fi mai mare.

Eroarea de temperatură, apare datorită faptului că vasele pentru măsurarea volumelor (biurete, pipete, baloane cotate) sînt gradate la 20°C și de obicei se folosesc la temperatura camerei care în general e diferită de cea de gradare. Totuși, dacă temperatura la care se lucrează este de  $20^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$  eroarea de temperatură la care se lucrează este sub 0,1%. În cazul diferențelor de temperatură mai mari, este necesar să se facă corecțiile corespunzătoare (pentru amănunte vezi: C.Liteanu "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed.Didactică și Pedagogică București, 1964, pp.33-36).

### 1.3. Verificarea vaselor de măsurat volume.

Deoarece volumele măsurate cu vase gradate nu corespund



exact totdeauna volumelor indicate, vasele de măsurat volume trebuie verificate. Pentru aceasta, vasul se umple cu apă la semn și se cântărește fie volumul de apă la umplere, fie la golire. Capacitatea vasului se poate calcula, dacă se cunoaște masa apei și densitatea ei la temperatura de verificare.

Pentru verificări foarte exacte trebuie să se țină seama de dilatarea vaselor și să se facă corecțiile pentru cântărirea în aer.

Verificarea baloanelor cotate. Dacă se notează cu  $V_{20}$  capacitatea înscrisă pe balon, cei  $V_{20}$  ml de apă vor cântări în vid la temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ :  $V_{20} \cdot d$  g, unde  $d$  este densitatea apei la  $20^{\circ}\text{C}$ .

Deoarece cântărirea se face în aer, din masa în vid a volumului de apă  $V_{20}$  la  $20^{\circ}\text{C}$  trebuie să se scadă masa aerului dislocuit de volumul  $V_{20}$  de apă și să se adune masa aerului dislocuit de greutatea corespunzătoare. Intrucît la  $20^{\circ}\text{C}$  și 760 mm col. Hg, 1000 ml aer cântărește 1,205 g,  $V_{20}$  ml aer vor cântări:  $\frac{V_{20} \cdot 1,205}{1000}$  g.

Masa apei în aer va fi:

$$V_{20} \cdot d - \frac{V_{20} \cdot 1,205}{1000} = V_{20} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) \text{ ml}$$

Greutățile cu densitatea  $g$  care echilibrează masa apei vor dislocui un volum de aer de:

$$\frac{V_{20}}{g} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) \text{ ml}$$

în greutate de:

$$\frac{V_{20}}{g} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) \cdot \frac{1,205}{1000} \text{ g}$$

Masa apei în aer, făcînd și corecția de pierdere în greutate a greutăților folosite, va fi:

$$P_{20} = V_{20} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) + \frac{V_{20}}{s} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) \cdot \frac{1,205}{1000} = V_{20} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) \left( 1 + \frac{1,205}{s \cdot 1000} \right) g$$

Această relație este valabilă dacă verificarea se face la 20°C. Dacă verificarea se face la o altă temperatură, trebuie ținut cont de coeficientul de dilatare cubică a sticlei care este de aproximativ  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$ . Deci volumul unui vas la o altă temperatură decât 20°C va fi:

$$V_t = V_{20} \cdot [1 + 2,7 \cdot 10^{-5} (t - 20)]$$

și masa apei în grame la temperatura  $t^0$ , care la 20°C va ocupa volumul  $V_{20}$  ml este dată de relația:

$$p = V_{20} [1 + 2,7 \cdot 10^{-5} (t - 20)] \left( d - \frac{1,207}{1000} \right) \left( 1 + \frac{1,205}{s \cdot 1000} \right) g$$

În relația aceasta, factorul  $1 + \frac{1,205}{s \cdot 1000}$  pentru cazul greutateților de alamă cu  $s = 8,5$  este egal sensibil cu 1 (diferența este mai mică decât 0,015%) și deci se poate neglija.

Factorul  $1 + 2,7 \cdot 10^{-5} (t - 20)$ , pentru temperaturi între 15-25°C este de asemenea sensibil egal cu 1 (diferența este mai mică decât 0,014%) și deci se poate neglija.

Cu suficient de bună precizie deci, în limitele de mai sus, se poate folosi relația simplificată:

$$p = V_{20} \left( d - \frac{1,205}{1000} \right) g.$$

Pentru verificare balonul se curăță, se usucă, se cântărește. Se lasă apoi lângă vasul cu apă pentru egalarea temperaturii, apoi se umple cu apă distilată pînă la semn și se cântărește. Dacă masa apei va fi egală cu  $p$  g, capacitatea înscrisă pe balon este corectă; dacă va fi egală cu  $p_1$  g, astfel încît  $p_1 > p$ , capacitatea balonului este mai mare decât cea înscrisă cu  $\frac{p_1 - p}{d}$  ml, iar dacă va fi egală cu  $p_2$  g, astfel încît  $p_2 < p$ , capacitatea balonului este mai mică decât



cea înscrisă cu  $\frac{P - P_2}{d}$  ml.

Pentru calcule foarte precise ar trebui să se țină seama și de presiunea atmosferică, precum și de diferența între temperatura apei și a aerului înconjurător. Când se lucrează la o altă presiune decât 760 mm col. Hg iar temperatura apei diferă de cea a aerului cu  $1^{\circ}\text{C}$ , eroarea este de ordinul  $2 \cdot 10^{-3}\%$  și deci se poate neglija.

Dacă se verifică de exemplu un balon de 500 ml, la temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$ , iar densitatea greutăților este 8, se obține:

$$p = 500 \left[ 1 + 2,7 \cdot 10^{-5} (15 - 20) \right] \left( 0,999126 - \frac{1,205}{1000} \right) \left( 1 + \frac{1,205}{8 \cdot 1000} \right) = 498,968 \text{ g}$$

iar cu relația simplificată:

$$p = 500 \left( 0,999126 - \frac{1,205}{1000} \right) = 498,961 \text{ g}$$

cu o eroare de  $- 0,0014\%$ .

Se recomandă să se facă patru verificări pentru a se calcula volumul mediu al flaconului.

Verificarea pipetelor. Se face un calcul asemănător cu cel de la verificarea baloanelor cotate, apoi se umple pipeta cu apă distilată pînă la semn și se golește într-o fiolă de cîntărire, cîntărită în prealabil, respectîndu-se regulile de măsurare cu pipeta. Se cîntărește apoi fiola cu apa din pipetă. Se fac 3-4 determinări și media rezultatelor se compară cu valoarea rezultată din calcul, ea și în cazul verificării baloanelor cotate.

Verificarea biuretelor. Pentru o biuretă de 50 ml, de exemplu, se calculează în prealabil greutatea apei corespunzătoare la 5, 10...50 ml, după relația de la verificarea baloanelor cotate. Apoi se umple biureta cu apă pînă la diviziunea zero și se lasă să se scurgă apa pînă la diviziunea 5 ml, într-o fiolă de cîntărire, cîntărită în prealabil, respectînd

regulile de măsurare a volumelor cu biureta. Apoi se cântărește fiola cu apă și prin diferență se află masa apei din intervalul 0-5 ml. Se fac oel puțin 2 determinări.

Operația se repetă pentru intervalul 0-10, 0-15 etc., pînă la 0-50. Diferențele față de masele calculate se exprimă în ml  $\frac{\Delta p}{d}$  și se reprezintă grafic, trecîndu-le pe ordonată iar pe abscisă se notează volumul corespunzător citit pe biuretă (fig.17).

Pentru biurete de capacitate mai mică se vor lua, corespunzător, intervale mai mici (0-2 ml sau 0-1 ml sau 0-0,5 ml)

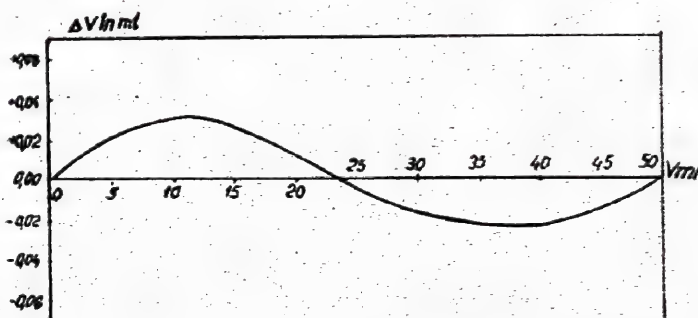


Fig.17

#### 1.4. Exprimarea concentrațiilor soluțiilor.

În analiza volumetrică, concentrația unei soluții reprezintă raportul între o cantitate de substanță dizolvată și cantitatea de soluție corespunzătoare. Ambele cantități putînd fi exprimate în diferite unități, există diferite moduri de exprimare a concentrației. Dintre acestea, în analiza volumetrică se folosesc de obicei următoarele:

- titrul, care exprimă cantitatea de substanță în grame conținută într-un mililitru de soluție;
- concentrația molară (molaritatea) care exprimă cantitatea de substanță în moli conținută într-un litru de soluție;



- concentrația normală (normalitatea, concentrația volară) care exprimă cantitatea de substanță în echivalenți-gram (vali) conținută într-un litru de soluție;

- concentrația procentuală, care exprimă cantitatea de substanță în grame conținută în 100 g soluție.

Titrul se notează cu "T" și reprezintă cantitatea de substanță exprimată în grame, care se găsește într-un mililitru de soluție. Acesta este așa numitul titru în raport cu reactivul folosit. Astfel pentru o soluție care într-un litru conține 4,172 g NaOH:

$$T = \frac{4,172}{1000} = 0,004172$$

Este cel mai clar mod de exprimare a concentrației unei soluții, în special pentru începători, dar este greu de folosit pentru calculele ulterioare, mai ales atunci când se execută în serie determinări de același fel.

În astfel de cazuri este mai convenabil să se exprime concentrația, nu în grame de reactiv dintr-un mililitru de soluție, ci în grame de substanță care reacționează cu reactivul dintr-un mililitru de soluție. Este așa numitul titru în raport cu substanța de determinat.

Astfel, dacă soluția de NaOH din exemplul precedent s-ar folosi pentru analiza curentă a acidului acetic, este mai avantajos să se cunoască cantitatea de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  cu care reacționează NaOH conținut într-un mililitru din soluția de reactiv. Titrul soluției de NaOH de mai sus, exprimat în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  este 0,006258, deoarece această cantitate de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  în grame reacționează cu 0,004172 g NaOH. Întrucât nu există un sistem unic de notare a titrului în raport cu substanța de determinat, se poate scrie pe eticheta de pe sticla cu soluția de NaOH, luată ca exemplu:

Soluție de NaOH

1 ml corespunde la 0,006258 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$

În același scop se poate folosi notația pentru titru (T) cu doi indici: unul în dreapta jos, indicând substanța dizolvată, și altul în dreapta sus, indicând substanța față de care este calculat titrul:

$$T \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{NaOH} \end{array} = 0,006258$$

care se citește "titrul soluției de NaOH exprimat în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  este 0,006258".

În literatură se mai recomandă și notația cu un singur indice jos în dreapta. Pentru exemplu de mai sus, pe eticheta sticlei cu soluția de NaOH se notează:

$$\begin{array}{c} \text{Soluție de NaOH} \\ T \text{ CH}_3\text{COOH} \end{array} = 0,006258$$

Titrul în raport cu substanța de determinat se mai numește și titru rațional.

Molaritatea exprimă numărul de moli (molecule-gram) dintr-un litru de soluție. Ea se notează cu litera "m" sau "M" scrisă după numărul de moli dintr-un litru de soluție. Dacă o soluție conține într-un litru un mol de substanță, soluția se numește "molară" și concentrația ei se notează 1m sau 1M. Soluția de NaOH luată în exemplul precedent conține într-un litru 0,1043 moli de NaOH. Este deci o soluție 0,1043 M de NaOH (se citește "soluție 0,1043 molară de NaOH").

Folosirea concentrației molare oferă avantajul că se poate trece ușor de la cantitatea de reactiv folosită, la cantitatea de substanță de determinat. Pentru exemplul precedent, din reacția între NaOH și  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se constată că un mol de NaOH reacționează cu un mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Deci fiecare mililitru



de soluție 0,1043 M de NaOH va reacționa cu 0,1043 moli de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dacă soluția de NaOH s-ar folosi pentru analiza acidului sulfuric, un mol de NaOH reacționează cu 1/2 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deci fiecare mililitru de soluție 0,1043 M de NaOH va reacționa cu  $\frac{0,1043}{2}$  moli de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dacă soluțiile a două substanțe capabile să reacționeze între ele au aceeași molaritate, între volumele corespunzătoare care se folosesc la o titrare există un raport de numere întregi și mici, egal cu raportul coeficienților respectivi din ecuația reacției care are loc între cele două substanțe. Raportul este egal cu 1 în cazul soluțiilor de NaOH și  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de aceeași molaritate, este egal cu 2 în cazul soluțiilor de NaOH și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de aceeași molaritate etc.

Normalitatea unei soluții indică numărul de echivalenți-gram (vali) de substanță dintr-un litru de soluție. Ea se notează cu litera "n" sau "N" scrisă după numărul de echivalenți-gram dintr-un litru de soluție. Dacă o soluție conține într-un litru un echivalent-gram de substanță, soluția se numește normală și concentrația ei se notează ln sau 1N. Soluția de NaOH din exemplele precedente conține 0,1043 echivalenți-gram de NaOH într-un litru. Este deci o soluție 0,1043 N de NaOH (se citește "soluție 0,1043 normală de NaOH").

Intrucât substanțele reacționează între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor chimici, cu alte cuvinte un număr de echivalenți gram din orice substanță reacționează întotdeauna cu același număr de echivalenți-gram din orice altă substanță, rezultă că folosirea concentrației normale (normalitatea) este foarte avantajoasă, deoarece calculând numărul de echivalenți-gram de reactiv folosiți la o titrare, același va fi și numărul de echivalenți-gram de substanță de determinat

titrată. Astfel, un mililitru de soluție 0,1043 N de NaOH va reacționa tot cu 0,1043 echivalenți-gram de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. Dacă soluțiile a două substanțe capabile să reacționeze între ele au aceeași normalitate, la titrare ele se consumă în volume egale, iar dacă nu au aceeași normalitate, volumele care se consumă la titrare sînt invers proporționale cu normalitățile respective, ceea ce rezultă din egalitatea între numărul de echivalenți-gram din fiecare substanță consumată în reacție. Notînd normalitățile celor două soluții cu  $N_1$  și  $N_2$ , iar volumele corespunzătoare, consumate la o titrare cu  $V_1$  și  $V_2$  (în ml) numărul de echivalenți-gram din prima substanță este  $\frac{N_1 \cdot V_1}{1000}$ , iar pentru a doua substanță  $\frac{N_2 \cdot V_2}{1000}$ .

Aceste cantități fiind egale, se ajunge la relația:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Dacă normalitățile sînt egale, rezultă că:

$$V_1 = V_2$$

Avînd în vedere cele arătate mai sus, apare evident avantajul folosirii concentrației exprimată prin normalitate, pentru calculele ulterioare care devin mult mai simple.

În locul normalității, se poate folosi o mărime derivată din aceasta, așa-numitul "factor de normalitate". Acesta este un număr ce indică de cîte ori este mai mare concentrația unei soluții date, față de concentrația unei soluții de o normalitate convenabil aleasă. De obicei se alege o normalitate care se exprimă printr-o putere întreagă, pozitivă sau negativă, a lui 10, cea mai apropiată de normalitatea exactă a soluției considerate ( $1,10^{-1}$  sau  $10^{-2}$ ). Deci:

$$F = \frac{N_{\text{reală}}}{N_{\text{aleasă}}} = \frac{T_{\text{real}}}{T_{\text{ales}}}$$



Astfel, pentru soluția 0,1043 N de NaOH din exemplele precedente se alege ca normalitate de referință 0,1 și atunci factorul de normalitate al acestei soluții este:

$$F = \frac{0,1043}{0,1} = 1,043$$

Pe sticla cu această soluție se va scrie: soluție aprox. 0,1 N de NaOH,  $F = 1,043$ .

Din relațiile de mai sus se vede ușor că, dacă se cunoaște normalitatea de referință și factorul de normalitate, produsul lor este normalitatea reală a soluției. În mod analog, făcând produsul între factorul de normalitate și titrul unei soluții de normalitate aleasă se obține titrul real al soluției respective.

Folosirea factorului de normalitate este la fel de avantajoasă pentru calculele analizelor volumetrice ca și folosirea normalității.

#### 1.5. Prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută.

Pentru prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută se poate proceda în general după trei metode:

1. Se cântărește exact o anumită cantitate din substanța respectivă, se dizolvă în flacon cotat, se diluează la semn cu apă și se omogenizează. În cazul în care dizolvarea este însoțită de absorbție sau de degajare de căldură, după dizolvare trebuie să se lase soluția să ajungă la temperatura camerei și apoi să se aducă la semn.

Pentru ca, prin această metodă, concentrația să fie exact cunoscută este necesar ca substanța folosită să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie suficient de pură și anume cu un conținut de impurități sub 0,1%,

- să fie stabilă în condițiile de lucru, adică să nu se oxideze, să nu se carbonatizeze, să nu absoarbă apă sau să nu piardă din eventuala apă de cristalizare,

- să fie suficient de stabilă în soluție, adică să nu reacționeze cu  $\text{CO}_2$ , cu  $\text{O}_2$  dizolvat și nici cu dizolvantul folosit.

Substanțele care îndeplinesc aceste condiții se numesc substanțe etalon sau substanțe titrimetrice.

2. Dacă trebuie preparată o soluție a unei substanțe care nu îndeplinește condițiile pentru a fi o substanță etalon, este evident că după preparare, concentrația acestei soluții este cunoscută numai aproximativ, deoarece fie că substanța dizolvată conține o cantitate mare și necunoscută precis de impurități, fie că o parte din această substanță a suferit transformări în timpul cântăririi sau dizolvării. În asemenea cazuri, substanța se cântărește cu aproximativ, la o balanță tehnică, de mai mică precizie, iar dizolvarea se face într-o sticlă de capacitate convenabilă diluând de asemenea aproximativ la volumul ce trebuie obținut.

Dacă substanța este o soluție mai concentrată, dar a cărei concentrație se cunoaște numai aproximativ, este mai avantajos să se măsoare un volum din această soluție, folosind un cilindru gradat, astfel ca prin diluare convenabilă într-o sticlă de capacitate potrivită să se obțină o soluție cu concentrația apropiată de cea dorită.

Pentru a cunoaște exact concentrația soluției preparate este necesar ca această soluție să fie titrată folosind o substanță etalon.

În acest scop se poate cântări pentru fiecare titrare câte o anumită cantitate din substanța etalon cuprinsă, de



exemplu, între 0,15 și 0,20 g care se dizolvă în 50-100 ml apă distilată (dacă e cazul, proaspăt fiartă și răcită) și se titrează cu soluția a cărei concentrație trebuie determinată.

Cu cât se cântărește mai multă substanță etalon, eroarea de cântărire este mai mică și, fiindcă volumul de soluție folosită la titrare crește odată cu cantitatea de substanță etalon cântărită, scade de asemenea și eroarea de citire a volumului de soluție, deci eroarea de titrare. Totuși, trebuie să se cântărească din substanța etalon numai atîta, încît la titrare să nu se folosească mai multă soluție decît se poate măsura odată cu biureta (50 sau 25 ml). În unele cazuri pentru a folosi un astfel de volum de soluție ar trebui să se cântărească mai puțin de 0,1 g substanță etalon, ceea ce ar introduce o eroare mare de cântărire. Alteori, titrarea nu se poate executa decît cu soluția substanței etalon din biuretă. În astfel de cazuri, se prepară o soluție de concentrație cunoscută din substanța etalon, cum s-a arătat la metoda precedentă, astfel ca soluția obținută să aibă o concentrație apropiată de a soluției ce trebuie titrată.

Apoi, după caz, fie se măsoară cu o pipetă sau biuretă un volum convenabil din soluția etalon care se titrează cu soluția a cărei concentrație trebuie determinată, fie soluția etalon se introduce într-o biuretă și se titrează cu ea un volum exact măsurat din soluția a cărei concentrație trebuie determinată.

Este recomandabil ca titrările cu soluții obținute prin această metodă să se efectueze în aceleași condiții în care s-a stabilit concentrația lor cu substanța etalon.

3. Dacă există o soluție de concentrație exact cunoscută, dar mai mare decît cea necesară, din această soluție se măsoară exact un astfel de volum, într-un flacon oțat, încît prin di-

luarea la semn să se obțină o soluție de concentrația dorită. Pentru măsurarea soluției concentrate se folosește o biuretă sau o pipetă de capacitate potrivită.

Prepararea soluțiilor din substanța de analizat.

Deoarece rezultatul analizei trebuie să fie cât mai exact, este necesar ca să se cunoască foarte exact cantitatea de substanță de analizat luată pentru o titrare. În acest scop, se poate proceda în două moduri:

1. Pentru fiecare titrare se cântărește foarte exact, la balanța analitică, câte o cantitate convenabilă din substanța de analizat, care apoi se aduce cantitativ într-un vas de titrare, se dizolvă, se diluează convenabil și se titrează. Metoda este laborioasă, întrucât trebuie efectuate atâtea cântăriri, câte titrări se execută, dar are avantajul că rezultatul greșit al unei cântăriri se poate descoperi ușor prin compararea rezultatului titrării cu celelalte rezultate obținute. Nu întotdeauna metoda este însă posibilă.

2. Se prepară o singură soluție din substanța de analizat, cântărind proba la balanța analitică, dizolvînd-o, completînd-o la marcă într-un flacon cotat. Din soluția astfel obținută, după ce a fost bine omogenizată, se măsoară cu o biuretă sau cu o pipetă câte un volum convenabil într-un vas de titrare, se diluează și se titrează.

Metoda este mai expeditivă deoarece pentru mai multe titrări se face o singură cântărire. Are dezavantajul că, dacă s-a greșit la cântărirea probei, rezultatele toate sînt greșite. De aceea trebuie să se acorde cea mai mare atenție cântării probei.

În cazul cînd substanța de analizat este o soluție, este mai convenabil să se măsoare din ea câte un volum, cu biureta



sau pipeta, pentru fiecare titrare. Dacă este prea concentrată și deci volumul de măsurat este prea mic, pentru titrare se prepară o soluție mai diluată, fie cîntărind, fie măsurînd cu o pipetă sau biuretă, foarte exact, o cantitate convenabilă, aducînd-o într-un flacon cotat și diluînd-o la marcă. Din această soluție se iau apoi probele pentru titrare.

#### 1.6. Calculule în analiza volumetrică

La baza calcululelor analizei volumetrice stă legea echivalențelor, care stabilește că substanțele reacționează între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor chimici.

Dacă  $a$  g din substanța  $A$  cu echivalentul chimic  $E_A$  reacționează cu  $b$  g din altă substanță  $B$  cu echivalentul  $E_B$ , se poate scrie:

$$\frac{a}{E_A} = \frac{b}{E_B}$$

Cele două rapoarte ale proporției arată de cîte ori se cuprinde echivalentul chimic respectiv în cantitatea în grame de substanță, cu alte cuvinte fiecare raport indică numărul de echivalenți-gram.

Cum cele două rapoarte sînt egale, rezultă că un echivalent-gram dintr-o substanță reacționează totdeauna cu un echivalent-gram din orice altă substanță sau că un număr de echivalenți-gram dintr-o substanță reacționează întotdeauna cu același număr de echivalenți-gram din orice altă substanță.

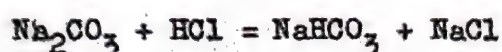
În reacțiile de neutralizare, echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanță exprimată în grame, care reacționează cu un ion-gram de hidrogen sau un ion-gram de hidroxil, iar în reacțiile de oxido-reducere echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanță în grame, care reacționează cu un electron-gram.

Pentru alte reacții se definește echivalentul-gram ca

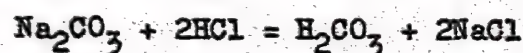
fiind cantitatea de substanță în grame, care reacționează cu o cantitate de substanță tot în grame ce corespunde unui ion-gram de hidrogen sau de oxidril, sau unui electron-gram.

Pentru calculul echivalentului-gram trebuie să se țină seama neapărat de reacția chimică la care participă substanța respectivă.

Astfel în reacția:

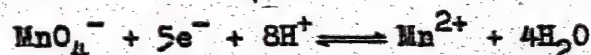


echivalentul-gram al  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este egal cu molecula-gram deoarece reacționează cu un singur ion de hidrogen. Dar în reacția:



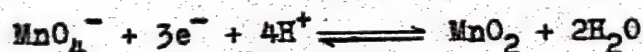
echivalentul-gram al  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este egal cu jumătate din molecula-gram, deoarece reacționează cu doi ioni de hidrogen.

În mediu acid,  $\text{KMnO}_4$  reacționează astfel:



și deci echivalentul-gram al  $\text{KMnO}_4$  este egal cu a cincea parte din molecula-gram, deoarece reacționează cu cinci electroni.

Dar în mediu neutru are loc reacția:



și deci echivalentul-gram al  $\text{KMnO}_4$  este egal cu a treia parte din molecula-gram.

Calcularea greșită a echivalentului-gram poate duce la rezultate afectate de erori foarte mari. Astfel dacă se calculează în mod mecanic echivalentul-gram al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ca fiind a treia parte din molecula-gram, dar neutralizarea cu  $\text{NaOH}$  se face numai până la  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , eroarea va fi de -67% (rezultatul va fi de trei ori mai mic).

Din relația dată mai înainte se trage concluzia că numărul de echivalenți-gram dintr-o substanță se poate calcula



împărțind cantitatea de substanță exprimată în grame, prin echivalentul-gram respectiv.

Cunoscând cantitatea de substanță în echivalenți-gram se poate calcula cantitatea de substanță în grame înmulțind numărul de echivalenți-gram cu echivalentul-gram al substanței respective.

Alte calcule se bazează pe mărimi proporționale sau invers-proporționale.

Calcule în legătură cu prepararea și titrarea soluțiilor

Calculul cantității de substanță pentru prepararea soluțiilor. Cantitatea de substanță necesară pentru prepararea unei soluții este proporțională cu concentrația pe care trebuie să o aibă soluția și cu volumul ce trebuie obținut. Dacă se dă titrul soluției  $T$  și volumul  $V$  (în mililitri), cantitatea necesară de substanță în grame este dată de produsul  $T \cdot V$ . Astfel, dacă trebuie să se prepare un litru de soluție de  $\text{NaOH}$  cu titrul  $0,04 \text{ g/ml}$ , sînt necesare  $0,04 \cdot 1000 = 40 \text{ g NaOH}$ .

Dacă concentrația este dată prin normalitatea soluției ce trebuie obținută ( $N \text{ val/1}$ ), cantitatea de substanță necesară este dată de relația  $\frac{N}{1000} \cdot V \cdot E$ , în care  $E$  este echivalentul gram al substanței respective. Dacă trebuie să se prepare  $500 \text{ ml}$  soluție  $0,1 \text{ N}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , cantitatea necesară va fi  $\frac{0,1}{1000} \cdot 500 \cdot 49,033 = 2,4518 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Dacă se dă factorul soluției, cantitatea de substanță este dată de relația  $F \cdot T_e \cdot V$ . Astfel, pentru a obține  $500 \text{ ml}$  soluție aprox.  $0,1 \text{ N}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cu factorul de normalitate egal cu  $1$ , se calculează intîi titrul soluției exact  $0,1 \text{ N}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  egal cu  $0,0049035$ , apoi cu relația dată se obține  $1 \cdot 0,004904 \cdot 500 = 2,4518 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

În cazul cînd substanța este o soluție mai concentrată

din care prin diluare trebuie să se obțină un anumit volum de soluție de concentrație dată, se calculează cantitatea de substanță ca mai sus, apoi se calculează volumul de soluție care conține cantitatea de substanță calculată ținând cont de proporționalitatea care există între cantitățile de substanță dizolvată și volumele respective.

Astfel pentru a prepara 250 ml soluție 0,5 N de  $H_2SO_4$ , pornind de la o soluție cu 1800 g  $H_2SO_4$ /litru, cantitatea de  $H_2SO_4$  necesară va fi:  $\frac{0,5}{1000} \cdot 250 \cdot 49,04 = 6,13$  g  $H_2SO_4$ , iar volumul de soluție concentrată care conține această cantitate va fi:  $6,13 \cdot \frac{1000}{1800} = 3,4$  ml. Se vor dilua deci 3,4 ml soluție concentrată la volumul de 250 ml și se va obține o soluție 0,5N.

În mod analog se calculează volumul de soluție necesar pentru a obține soluții mai diluate de HCl,  $HNO_3$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$ , KOH etc., precum și în cazul când există soluții mai concentrate, cu concentrația exact cunoscută, din care trebuie să se prepare soluții mai diluate de asemenea de concentrație exact cunoscută. În acest ultim caz volumul de soluție mai concentrată se măsoară precis într-un flacon cotat cu o pipetă gradată sau cu o biuretă de capacitate potrivită, apoi se diluează la semn și se omogenizează. Astfel, dacă dintr-o soluție 1,1456 N de NaOH trebuie să se obțină 500 ml soluție exact 0,1 N trebuie să se măsoare din soluția mai concentrată un volum care să conțină  $\frac{0,1}{1000} \cdot 500$  echivalenți-gram. Acest volum va fi:

$\frac{0,1}{1000} \cdot 500 \cdot \frac{1000}{1,1456} = 43,47$  ml. Se vor măsura deci 43,47 ml, cu o biuretă de 50 ml, într-un balon cotat de 500 ml, apoi se va dilua soluția la semn și se va omogeniza.

Este evident că, dacă substanța din care trebuie preparată o soluție nu este o substanță titrimetrică sau este o so-



luție cu o concentrație cunoscută numai aproximativ, cântărirea cantității calculate de substanță se va face la o balanță de mai mică precizie (balanță tehnică de laborator) respectiv volumul calculat se va măsura cu un cilindru gradat, iar diluarea nu se va face exact, într-un flacon cotat, ci într-o sticlă până la aproximativ volumul ce trebuie obținut. Pentru determinarea concentrației exacte a soluției astfel preparată, ea se titrează cu o substanță titrimetrică sau cu soluția unei substanțe netitrimetrice dar cu concentrație exact cunoscută, determinată prin titrarea cu o substanță titrimetrică.

#### 1.7. Calculul cantității de reactiv necesar pentru titrare.

În macroanaliza volumetrică, cantitatea de substanță titrimetrică ce trebuie cântărită pentru o titrare, trebuie să fie astfel încât să reacționeze cu substanța din 25-40 ml soluție de titrat, deci este funcție de concentrația soluției de titrat și de volumul din aceasta care dorim să se folosească pentru o titrare.

Pentru a calcula cantitatea de reactiv pentru o titrare, se calculează cantitatea de substanță (eventual în echivalenți-gram) din volumul ce trebuie folosit la titrare, considerînd că concentrația soluției este exact cea care trebuia obținută. Apoi prin calculul stoechiometric se obține cantitatea de reactiv necesară.

De exemplu: dacă trebuie titrată o soluție aprox. 0,1 N de NaOH, astfel ca la titrare să se folosească 30 ml soluție și dacă substanța titrimetrică este  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (acid oxalic cristalizat) cantitatea de NaOH titrată exprimată în echivalenți-gram va fi:  $\frac{0,1}{1000} \cdot 30$  val. Din acidul oxalic se consumă la titrare același număr de echivalenți-gram. Masa echivalentă a  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  fiind 63,034, cantitatea de acid oxalic

crystalizat ce trebuie cîntărit pentru o titrare va fi

$$\frac{0,1}{1000} \cdot 30 \cdot 63,034 = 0,1891 \text{ g.}$$

Decarece, pe de o parte, soluția de titrat nu are exact concentrația dorită și pe de altă parte, nu este necesar să se folosească la titrare un volum anumit de soluție, nu se cîntărește fix cantitatea de substanță titrimetrică rezultată din calcule, ci o cantitate apropiată de aceasta, însă cîntărirea se face precis ( $\pm 0,1 \text{ mg}$ ) și în calculele ulterioare se introduce cantitatea cîntărită în realitate, nu cea rezultată din calcul.

Avînd în vedere faptul că pentru determinarea concentrației unei soluții trebuie să se facă 3-4 titrări și să se ia media rezultatelor, este mai comod să se prepare din substanța titrimetrică un volum mai mare de soluție, din care apoi să se ia pentru fiecare titrare volume convenabile, decît să se facă pentru fiecare titrare cîte o cîntărire. De obicei soluția de substanță titrimetrică se prepară aproximativ de același normalitate ca și soluția de titrat. Cantitatea de substanță titrimetrică ce trebuie cîntărită în astfel de cazuri, se calculează ținînd seama de volumul ce trebuie preparat și de concentrația ce trebuie să aibă soluția, așa cum s-a arătat mai înainte. Astfel de exemplu, pentru titrarea unei soluții aproximativ 0,1 N de NaOH, trebuie să se facă patru titrări cu cîte aproximativ 25 ml soluție de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Volumul ce se va prepara este de 250 ml, avînd în vedere faptul că pentru titrare se consumă 100 ml, că mai este necesar un volum care oare pentru clătirea pipetei sau biuretei cu care această soluție se va măsura, și că oricum trebuie să mai rămînă o cantitate din soluția preparată în biuretă și în balonul cotat. Concentrația soluției de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apropiată de cea a solu-



ției de NaOH, va fi de 0,1 val/1. Atunci cantitatea de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ce trebuie cântărită va fi:  $\frac{0,1}{1000} \cdot 250,63,034 = 15,7585 \text{ g.}$

Se cântărește exact o cantitate apropiată de aceasta, se aduce în flacon cotat de 250 ml, se dizolvă, se diluează la semn și se omogenizează.

În unele cazuri, soluția din substanța titrimetrică trebuie să fie mai concentrată (uneori mai diluată) decât soluția care se titrează. Astfel la titrarea amperometrică soluția de substanță titrimetrică trebuie să fie de aproximativ 10 ori mai concentrată decât soluția care se titrează. În alte cazuri soluția substanței titrimetrice se măsoară cu o pipetă de 10 sau 25 ml, iar substanța de titrat se măsoară cu o biuretă de 50 ml, deci din aceasta trebuie să se consume de exemplu 40 ml. Soluția de substanță titrimetrică trebuie să fie de 4 ori, respectiv de 1,6 ori mai concentrată decât soluția care se titrează deoarece  $\frac{40}{10} = 4$  și respectiv  $\frac{40}{25} = 1,6$ . Știind aceasta, se calculează concentrația pe care trebuie să o aibă soluția de reactiv, apoi cantitatea de substanță titrimetrică se calculează ca mai sus, ținând cont și de volumul necesar în noile condiții.

#### 1.8. Calculul concentrației soluțiilor.

În cazul în care pentru fiecare titrare se cântărește o cantitate de substanță titrimetrică, raportul între cantitatea cântărită și echivalentul-gram al substanței respective reprezintă numărul de echivalenți-gram de substanță titrimetrică, dar și de substanță titrată. Împărțind rezultatul la volumul în ml de soluție de titrat folosită, se obține concentrația în echivalenți-gram/ml. Dacă această concentrație se înmulțește cu 1000 se obține normalitatea soluției, iar dacă se înmulțește

cu echivalentul-gram al substanței titrate se obține titrul soluției. Notînd cu  $a$  cantitatea de substanță titrimetrică cîntărită pentru titrare, cu  $E_e$ , echivalentul-gram al ei, cu  $n$  volumul de soluție de titrat folosit și cu  $E_a$  echivalentul-gram al substanței titrate:

$$N = \frac{a \cdot 1000}{E_e \cdot n} \text{ vali/l și}$$

$$T = \frac{a \cdot E_a}{E_e \cdot n} \text{ g/ml}$$

Dacă s-au cîntărit  $A$  grame substanță titrimetrică din care s-au preparat  $V$  mililitri soluție și dacă din această soluție s-au luat pentru o titrare  $m$  ml atunci cantitatea de substanță titrimetrică pentru o titrare va fi:  $\frac{A \cdot m}{V}$  g și:

$$N = \frac{A \cdot m \cdot 1000}{V \cdot E_e \cdot n} \text{ vali/l și } T = \frac{A \cdot m \cdot E_a}{V \cdot E_e \cdot n} \text{ g/ml}$$

În mod analog se fac calculele pentru cazul cînd la titrare se folosește o soluție titrată. Cantitatea de substanță etalon va fi dată de produsul dintre titrul soluției titrate și volumul în mililitri folosit. În cazul cînd se cunoaște normalitatea soluției folosite și volumul utilizat la o titrare normalitatea soluției care se titrează se calculează ținînd seama că normalitățile sînt invers proporționale cu volumele. Notînd cu  $N_e$  și  $n_e$  normalitatea, respectiv volumul soluției titrate și cu  $N_a$  și  $n_a$  normalitatea și volumul soluției de titrat:  $N_e \cdot n_e = N_a \cdot n_a$  și  $N_a = \frac{N_e \cdot n_e}{n_a}$ .

Titrul se poate calcula apoi cu relația:  $T_a = \frac{N_a \cdot E_a}{1000}$ . Aceasta se poate observa din compararea relațiilor pentru titru și normalitate date ceva mai înainte.



### 1.9. Calculule în legătură cu analiza substanțelor.

O cantitate exact cunoscută din substanța de analizat se titrează cu o soluție de concentrație exact cunoscută a unui reactiv. Din volumul și concentrația soluției de reactiv, precum și din cantitatea de substanță de analizat titrată, se calculează conținutul procentual de element, ion sau substanță de dozat.

#### Calculul cantității de substanță de analizat.

Dacă substanța de analizat conține relativ puține impurități, ea se consideră pură și cantitatea necesară se calculează astfel, încât să consume la titrare 25-40 ml din soluția de reactiv. Astfel pentru analiza sulfatului feros cristalizat se consideră că substanța este pură și se calculează cantitatea necesară pentru a fi titrată cu, de exemplu, 40 ml soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$ . În 40 ml soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$  sînt  $\frac{0,1}{1000} \cdot 40$  echivalenți-gram, care vor reacționa cu același număr de echivalenți-gram de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  din substanța de analizat.

Echivalentul-gram al  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  fiind 278,01, cantitatea de substanță de analizat pentru o titrare va fi:

$$\frac{0,1}{1000} \cdot 40 \cdot 278,01 = 1,112 \text{ g.}$$

În cazul în care procentul de impurități este relativ mare (peste 25% de exemplu) cantitatea de substanță de analizat se ia de  $\frac{100}{P}$  ori mai mare decît cea calculată, în care P reprezintă conținutul procentual de substanță de dozat.

Dacă se știe de exemplu că într-o substanță se găsește aproximativ 50%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și acesta trebuie determinat exact, atunci cantitatea de substanță luată pentru o titrare trebuie să fie de  $\frac{100}{50} = 2$  ori mai mare decît cea calculată mai înainte, deci trebuie să se ia în lucru  $2 \cdot 1,112 = 2,224 \text{ g}$  substanță de analizat.

Pentru a se putea face mai multe titrări fără a cîntări substanța de analizat de fiecare dată sau atunci cînd titrarea trebuie făcută cu soluția de analizat în biuretă, se prepară o cantitate mai mare de soluție, din care se măsoară pentru fiecare titrare volume convenabile. De obicei, soluția substanței de analizat se prepară aproximativ de aceeași normalitate cu soluția de reactiv folosită, de exemplu 0,1 N.

Calculul cantității de substanță de analizat, dacă conținutul de impurități este suficient de mic (sub 25% de exemplu), se face ca și în cazul preparării soluției de substanță titrimetrică pentru mai multe titrări, expus mai înainte. În cazul în care conținutul de impurități este relativ mai mare, cantitatea de substanță de analizat se multiplică cu raportul  $\frac{100}{P}$  în care P reprezintă conținutul procentual aproximativ de substanță de dozat. În mod analog se calculează cantitatea de substanță de analizat în cazul analizei soluțiilor. Astfel dacă pentru analiza unei soluții cu aproximativ 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , trebuie să se prepare 250 ml soluție aproximativ 0,1 N în  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , se calculează cantitatea de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  necesară cu relația:

$$\frac{0,1}{1000} \cdot 60 \cdot 250 = 1,5 \text{ g. Cantitatea de soluție necesară va fi: } 1,5 \cdot \frac{100}{50} = 3 \text{ g.}$$

Se cîntărește exact o cantitate de substanță apropiată de cea calculată, se aduce la flacon cotat, se diluează la semn și se omogenizează. Dacă din soluția preparată se ia un anumit volum, măsurat exact, acesta se va titra cu aproximativ același volum din soluția de reactiv.

#### 1.10. Calculul conținutului procentual de substanță de dozat.

Rezultatul analizei se exprimă în procente în cazul cînd substanța de analizat se cîntărește.



În cazul analizei soluțiilor mai diluate, rezultatul se exprimă în grame sau miligrame de substanță de dozat din 100 sau 1000 ml soluție de analizat.

În cazul când o cantitate  $a$  g de substanță de analizat se titrează cu  $n$  ml dintr-un reactiv cu titrul  $T$  sau cu normalitatea  $N$  se raționează astfel:

Cantitatea de reactiv folosită la titrare, în grame este:  $n \cdot T$ , iar în echivalenți-gram  $\frac{n \cdot T}{E_r}$ , în care  $E_r$  este echivalentul gram al reactivului. La titrare, din substanța de dozat se consumă același număr de echivalenți-gram. Dacă echivalentul-gram al substanței de dozat este  $E_d$  atunci cantitatea în grame din aceasta este:  $\frac{n \cdot T \cdot E_d}{E_r}$ . Deoarece această cantitate se găsește în  $a$  g substanță de analizat, conținutul procentual va fi:

$$\frac{n \cdot T \cdot E_d}{E_r \cdot a} \cdot 100.$$

Folosind normalitatea soluției de reactiv, numărul de echivalenți-gram din acesta este  $\frac{N \cdot n}{1000}$ . Mai departe raționamentul se conduce ca mai sus și se obține relația  $\frac{N \cdot n \cdot E_d}{1000 \cdot a} \cdot 100$  pentru conținutul procentual.

Dacă din substanța de analizat s-au cîntărit  $A$  g din care s-au preparat  $V$  ml soluție, iar din aceasta s-au luat pentru o titrare  $m$  ml, cantitatea de substanță de analizat pentru o titrare va fi  $\frac{A \cdot m}{V}$  g și relațiile de mai sus devin:

$$\% = \frac{n \cdot T \cdot E_d \cdot V}{E_r \cdot A \cdot m} \cdot 100 \quad \text{și respectiv} \quad \frac{N \cdot n \cdot E_d \cdot V}{1000 \cdot A \cdot m} \cdot 100$$

În cazul analizei soluțiilor, conținutul de substanță de dozat din 100 ml se calculează cu relațiile:

$$\frac{n \cdot T \cdot E_d}{E_r \cdot m} \cdot 100 \quad \text{și respectiv} \quad \frac{N \cdot n \cdot E_d}{1000 \cdot m} \cdot 100$$

în care  $m$  reprezintă volumul în mililitri din soluția de anali-

zat pentru o titrare.

### 1.11. Calculul rezultatelor analizei indirecte.

În analiza volumetrică indirectă, peste substanța de analizat se adaugă un reactiv în exces, iar excesul de reactiv se titrează cu un alt reactiv. Volumul de soluție din substanța de analizat precum și volumele celor două soluții de reactiv trebuie măsurate foarte exact, iar concentrațiile soluțiilor respective trebuie exact cunoscute.

Substanța de dozat va reacționa cu o cantitate echivalentă din reactivul introdus. Excesul de reactiv va reacționa cu o cantitate echivalentă din reactivul de titrare. Este evident deci că, dacă din cantitatea de reactiv introdusă, exprimată în echivalenți-gram se scade cantitatea de reactiv exprimată în echivalenți-gram, care a titrat excesul din primul reactiv, se obține cantitatea de substanță de dozat exprimată în echivalenți-gram. De exemplu la dozarea indirectă a ionului  $\text{Cl}^-$  dintr-o substanță de analizat, peste un volum exact măsurat din soluția de analizat s-au introdus  $n_1$  ml soluție de  $\text{AgNO}_3$  cu titrul  $T_1$ , iar excesul de  $\text{AgNO}_3$  s-a titrat cu  $n_2$  ml soluție de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  cu titrul  $T_2$ . Cantitatea de  $\text{Cl}^-$  dozată se calculează cu relația:

$$\frac{n_1 \cdot T_1}{E_{\text{AgNO}_3}} - \frac{n_2 \cdot T_2}{E_{\text{NH}_4\text{SCN}}}$$

Dacă se cunosc normalitățile celor două soluții  $N_1$  și respectiv  $N_2$  relația de mai sus devine:

$$\frac{n_1 \cdot N_1}{1000} - \frac{n_2 \cdot N_2}{1000}$$

Cunoscând numărul de echivalenți-gram de substanță de dozat (ionul  $\text{Cl}^-$  în exemplul de mai sus) calculul se continuă cum s-a arătat mai înainte pentru conținutul procentual de substanță de dozat prin titrare directă. Cele două relații de calcul



finale pentru titrarea indirectă sînt:

$$\% = \left( \frac{n_1 \cdot T_1}{E_1} - \frac{n_2 \cdot T_2}{E_2} \right) \cdot \frac{E_d \cdot V}{A \cdot m} \cdot 100 \text{ și}$$

$$\% = \left( \frac{n_1 N_1}{1000} - \frac{n_2 N_2}{1000} \right) \cdot \frac{E_d \cdot V}{A \cdot m} \cdot 100$$

în care  $E_1$  și  $E_2$  sînt echivalenții-gram ai reactivului introdus în exces și respectiv reactivului de titrare, celelalte notații avînd aceleași semnificații ca mai înainte.

### 1.12. Curbe de titrare

În volumetria chimică, variația concentrației ionului care, sau cu care se titrează funcție de gradul de avansare a titrării, dă indicații prețioase asupra desfășurării titrării și permite să se tragă concluzii de ordin practic.

Deoarece intervalul de valori ale concentrației unui ion în timpul titrării este foarte larg ( $10^{-1}$  -  $10^{-10}$  ioni g/l) s-a convenit să se folosească, în locul concentrației, logaritmul cu semn schimbat al acesteia, mărime care se notează cu simbolul p urmat de simbolul ionului sau formula substanței a cărei concentrație se ia în considerare. Astfel, logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionului de  $H^+$  se notează pH, a ionului  $Ag^+$  - pAg, a ionului  $Cl^-$  - pCl etc.

Reprezentarea grafică a variației logaritmului cu semn schimbat al concentrației funcție de gradul de avansare a titrării se numește curbă de titrare.

Forma curbei de titrare este aceeași pentru titrările bazate pe reacții de neutralizare, de precipitare sau cu formare de combinații complexe și este reprezentată în fig.15. Pe abscisă este trecut gradul de avansare a titrării, iar pe ordonată logaritmul cu semn schimbat al concentrației în soluția din vasul de titrare a ionului care se titrează (curbă

plină) sau a ionului cu care se face titrarea (curba punctată).

Curbe de titrare de aceeași formă se obțin și în cazul volumetriei prin reacții redox. În acest caz pe ordonată se trec valorile potențialelor corespunzătoare diferitelor momente ale titrării. Se obține o curbă ca cea plină la titrarea unui reducător cu un oxidant, sau ca cea punctată la titrarea unui oxidant cu un reducător.

Pe o curbă de titrare se observă că, în timpul titrării pînă aproape de momentul echivalenței, valorile ordonatei variază relativ lent; în jurul punctului de echivalență se produce o variație bruscă (salt) a valorilor ordonatei; apoi valorile ordonatei variază din nou lent.

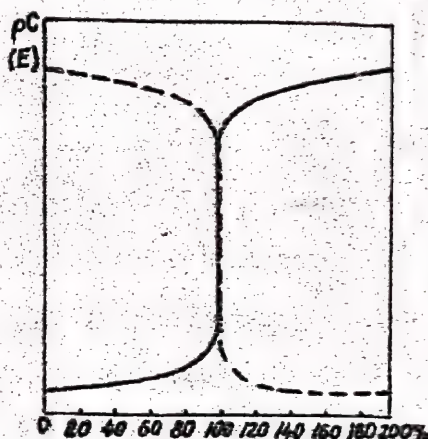


Fig.18

Cea mai importantă parte a curbei de titrare este aceea din jurul punctului de echivalență. Mărimea saltului în jurul punctului de echivalență dă indicații asupra posibilității de determinare exactă a punctului final al titrării (asupra preciziei titrării), asupra indicatorului ce trebuie folosit în acest scop etc.

În unele cazuri (de exemplu la titrarea acizilor polibazici etc.) forma curbei de titrare este mai complicată decât cea prezentată mai sus, prin aceea că pe curbă apar mai multe salturi, deoarece există mai multe puncte de echivalență.

Calculul valorilor ordonatei în funcție de gradul de



avansare a titrării, pentru titrări bazate pe diferite tipuri de reacții, va fi arătat la capitolele respective.

### 1.13. Cântărirea. Balanța analitică și regulile de cântărire.

În analiza gravimetrică, unde se lucrează cu cantități de substanță de ordinul zecimilor de gram, care trebuie apreciate cu o precizie de aproximativ 0,1%, se folosesc pentru cântărire balanțe analitice, cu încărcarea maximă de 200 g și cu sensibilitatea de 0,1 mg, suficientă pentru lucrările curente de analiză chimică cantitativă.

Astăzi se cunosc diferite tipuri de balanțe analitice: cu oscilații libere, cu cutie de greutateți separată sau cu sistem automat de punere a greutateților, - fără a deschide cutia balanței, manevrându-se totul din exterior - cu cavalier sau cu vaitograf pentru aprecierea miligramelor și a zecimilor de miligram. Se va descrie foarte sumar balanța poloneză tip WA-21 cu încărcare maximă 200 g și sensibilitate 0,2 mg. Balanța propriu-zisă este montată într-o cutie de metal și sticlă. Încărcarea balanței cu greutateți se face semiautomat, greutatețile de ordinul gramelor se găsesc într-o cutie de greutateți separată, iar greutatețile subdiviziunii de gram (decigrame și centigrame) se găsesc în cutia balanței și se pot manevra din exterior cu ajutorul a două butoane concentrice, montate jos, în partea dreaptă a cutiei balanței. În dreptul butoanelor se găsește un reper (o săgeată) notată mg. Ambele butoane au rotate pe circumferință cifre. Primele două cifre din dreptul reperului citite în continuare, dau numărul de decigrame și centigrame puse automat, pe platanul din dreapta (de fapt o tijă, fixată sus, pe suportul platanului din dreapta).

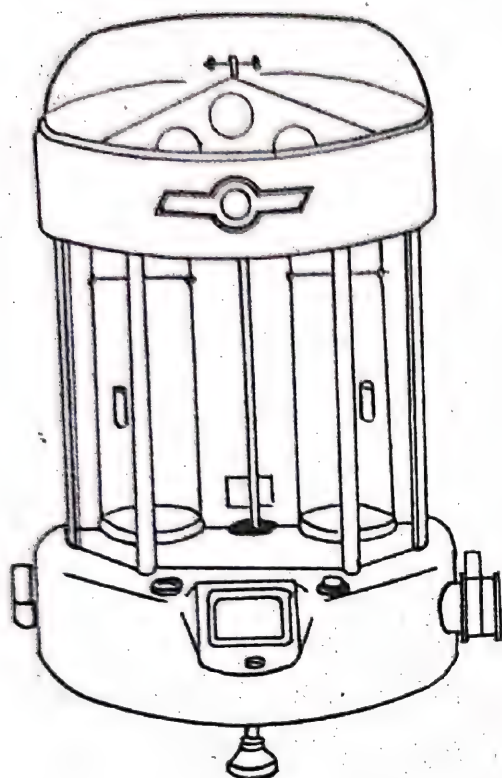


Fig.19

Pentru aprecierea miligramelor și a zecimilor de miligram se folosește un vaitograf, al cărui ecran, prevăzut cu un reper, se găsește jos, în partea din față a cutiei balanței. Pe ecranul vaitografului, la deschiderea balanței, se proiectează imaginea unei scale gradate, montată pe acul indicator al balanței. Imaginea poate fi făcută foarte clară cu ajutorul unui buton așezat deasupra ecranului, în dreapta.

Scala gradată, care nu se vede fiind în compartimentul de jos al cutiei balanței, are o diviziune la mijloc, notată cu "0". Fiecare jumătate a scalei este împărțită în zece părți egale notate cu cifre de la 1 la 10 începând de la mijloc. Numerele de pe o jumătate de scală au semnul " + " iar cele de pe cealaltă jumătate au semnul " - ". Fiecare din cele douăzeci de părți ale scalei este împărțită la rândul ei în cinci părți egale, nenumerotate. La deschiderea balanței neîncărcată, pe ecran, în dreptul reperului, trebuie să se proiecteze diviziunea "0" de pe scala gradată (dacă această diviziune este puțin în dreapta sau în stînga reperului, se aduce reperul în dreptul diviziunii "0", rotind un buton care se găsește imediat sub ecran). Balanța este astfel reglată, însoit dacă se așează pe



platanul din stînga o greutate de 1 og, pe ecran, în dreptul reperului, ajunge diviziunea notată cu +10; dacă se așează pe platanul din stînga o greutate de 5 mg, pe ecran, în dreptul reperului ajunge diviziunea +5. Prin urmare o deplasare a imaginii scalei de la o diviziune mare notată cu " + " la diviziunea următoare notată tot cu " + ", corespunde la o creștere a masei de pe platanul din stînga de 1 mg, iar o deplasare cu o diviziune mică, corespunde la o variație de masă de 0,2 mg. Deoarece distanța între două diviziuni mici este suficient de mare, se poate aprecia și 0,1 mg.

Cutia balanței are două uși laterale, din sticlă, care se pot deschide prin alunecare, împingîndu-le spre spatele balanței.

Jos, în dreapta și în stînga cutiei balanței, se găsesc două pîrghii fixate cu un capăt la un ax comun. Dacă se ridică oricare din pîrghii și se rotește spre spate pînă la refuz, balanța se aduce în stare de funcționare (se deschide balanța, se deblochează). Dacă se procedează invers, tot pînă la refuz, balanța se oprește (se închide, se blochează).

Poziția corectă de funcționare a balanței se observă cu ajutorul unei nivele cu bulă de aer.

Pentru lucrările de analiză gravimetrică se folosește în mod obișnuit cîntărirea simplă. Presupunînd că trebuie cîntărit un creuzet gol, la balanța descrisă mai sus sau la una similară, se procedează astfel:

Pe platanul din stînga al balanței se așează obiectul de cîntărit și se închide ușa respectivă. Pe platanul din dreapta se așează greutățile din cutia de greutăți, în ordine descrescătoare a valorii lor, pînă cînd platanul din dreapta al balanței este mai ușor decît platanul din stînga cu mai puțin de 1

gram (punind o greutate de 1 g pe platanul din dreapta el devine mai greu decit platanul din stînga iar acul indicator se deplasează spre stînga). Se închide și ușa din dreapta. Acum se rotește butonul corespunzător decigramelor pînă cînd platanul din dreapta este mai ușor decit celălalt ou mai puțin decit 1 dg. Se rotește apoi butonul corespunzător centigramelor pînă cînd platanul din dreapta este mai ușor decit celălalt ou mai puțin de 1 cg (pe ecran apar diviziuni cu semnul "+"). In acest moment cîntărirea este terminată. Se așteaptă puțin ca imaginea scalei de pe ecran să rămînă fixă în raport cu reperul și se notează masa obiectului scriind numărul de grame de pe platanul din dreapta, punind virgulă și scriind în continuare primele două cifre de pe butoanele decigramelor și centigramelor, apoi de pe ecran cifra cu semnul "+" cea mai apropiată în stînga reperului, apoi cifra rezultată din înmulțirea cu doi a numărului de diviziuni mici întregi cuprinse între cifra citită și reper la care se adaugă eventual "1", dacă reperul nu coincide cu o diviziune mică trasată ci se găsește între două asemenea diviziuni,

Unele balanțe au intervalul între două diviziuni numerotate, împărțit în 10 părți egale, fiecare corespunzînd la 0,1 mg. In acest caz, a patra zecimală a cîntării (numărul de zecimi de miligram) este dată de numărul de diviziuni mici dintre cea mai apropiată cifră notată "+" din stînga reperului și reper.

Se poate considera terminată o cîntărire și în cazul cînd pe ecranul vaitografului sînt diviziuni notate cu semnul "-". In acest caz însă scrierea masei obiectului de cîntărit este puțin mai dificilă, de aceea se recomandă să se termine cîntărirea cînd pe ecranul vaitografului apar diviziuni notate cu



"+" (reperul se găsește în dreapta diviziunii "0").

Pentru acest tip de balanță se întrebuintează o cutie de greutate care conține următoarele greutăți: 100; 50; 20; 2.10; 5; 2; 3.1 g. Ele sînt confecționate din alamă aurită, nichelată sau cromată. Într-un compartiment separat al cutiei de greutate se găsește penseta cu care se apucă greutățile.

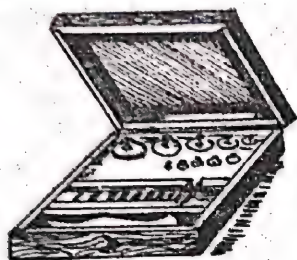


Fig.20

Balanța analitică este un instrument foarte delicat și de aceea trebuie manevrat cu multă atenție pentru ca să nu iasă din uz înainte de vreme. În continuare se dau cîteva reguli care trebuie neapărat respectate, pentru a nu scurta viața balanțelor anali-

tice:

1. Balanța se menține în perfectă curățenie. Pentru a preveni depunerea de praf pe piesele balanței, cutia ei se închide imediat ce s-a terminat cîntărirea. Dacă în timpul cîntării, a căzut din substanța ce se cîntărește pe platanele balanței sau în cutia balanței, substanța căzută se îndepărtează imediat cu un penson moale sau cu o pană.

Nu se atinge cu mîna nici una din piesele din interiorul cutiei balanței. Dacă acest lucru este absolut necesar, mîinile trebuie să fie curate și uscate. Pe platanele balanței nu se pun obiecte murdare sau ude. Substanțele care pot degaja vapori corozivi nu se cîntăresc în vase deschise ci numai în vase perfect închise (fiole cu dop șlefuit, balonase de sticlă cu tubul sudat etc.) pentru a preveni corodarea pieselor balanței.

2. Obiectele care se cîntăresc precum și greutățile se așează pe cît posibil în mijlocul platanelor pentru a evita oscilațiile acestora la deschiderea balanței. În nici un caz nu

se împing pentru a ajunge prin lunecare în alt loc decât cel în care au fost așezate pentru a nu produce roaderia prin frecare a stratului de metal protector de pe suprafața platanelor. În același scop, obiectele și greutatețile nu se lasă să cadă pe platan nici chiar de la mică înălțime, ci se așează pe platan și numai după aceea se eliberează din olește, pensetă etc.

3. Manevrarea obiectelor, a greutateților, punerea de substanță, scoaterea obiectelor și a greutateților nu se face decât cu balanța închisă (blocată). În caz contrar se poate produce dereglarea balanței sau chiar deteriorarea ei.

4. Manevrarea pîrghiilor sau butoanelor, la blocarea (oprirea) sau deblocarea (deschiderea) balanței, se face cu o mișcare continuă și înceată, pentru a evita spargerea plăcilor și ouțitelor de agat sau uzarea lor prematură.

5. Manevrarea butoanelor pentru așezarea greutateților subdiviziuni de gram se face cu o mișcare continuă și înceată, pentru a evita uzarea rapidă a sistemului de încărcare automată, precum și a greutateților subdiviziuni de gram.

6. Balanța trebuie să stea oprită (închisă, blocată) în tot timpul cît nu se cîntărește, pentru a evita uzarea inutilă a ei.

Pentru ca durata unei cîntăriri să fie cît mai mică și rezultatul cît mai exact, este necesar să fie respectate cîteva reguli de cîntărire:

1. Înainte de a începe cîntărirea, se verifică cu ajutorul nivelei ou bulă de aer dacă balanța este în poziție corectă de funcționare. În caz contrar, poziția balanței trebuie corectată, manevrînd două din picioarele de sprijin ale cutiei balanței, prevăzute ou șurub.

Nu este indicat ca această operație să fie făcută de



oătre studenți.

2. Se verifică poziția de "0" a balanței, deschizând balanța neîncărcată și observând dacă pe ecran în dreptul reperului, se găsește diviziunea "0" a imaginii scalei gradate. Dacă reperul se află puțin în dreapta sau în stînga, se aduce reperul pe diviziunea zero, deplasînd corespunzător ecranul. Dacă prin deplasarea ecranului reperul nu se poate aduce pe diviziunea "0", balanța trebuie reglată. Nu se recomandă ca această operație să fie făcută de studenți.

3. Greutățile se așează pe platanul balanței în ordinea desorescătoare a valorii lor, începînd cu cea greutate care se presupune că ar corespunde masei obiectului de cîntărit.

4. Cînd s-a ajuns să se adauge greutateți submultipli gramului, ușa din dreapta a balanței se închide.

5. Înainte de a citi greutatețile corespunzătoare masei corpului, precum și în timpul citirii, ambele uși ale balanței trebuie să fie închise.

6. Pentru ca să se poată aprecia și zecimile de miligram, este necesar ca platanele balanței să nu oscileze. Cînd aceasta se întîmplă, imaginea scalei pe ecran nu rămîne fixă ci oscilează și ea față de reper, în ritmul oscilațiilor platanului. Dacă la deblocarea balanței platanele oscilează, se blochează balanța din nou și se repetă deblocarea și blocarea balanței pînă cînd oscilațiile platanelor încetează.

7. Greutățile din cutia de greutateți se apucă numai cu penseta care se găsește în aceeași cutie. În nici un caz nu se apucă cu mîna.

8. Greutățile nu se așează decît pe platanul balanței sau în cutia de greutateți, la locul lor. Este interzis să se pună greutatețile pe placa din interiorul cutiei de greutateți, pe con-

sola balanței, pe caiete, hirtii etc. Dacă a căzut o greutate din pensetă, ea se apucă tot cu penseta, se șterge cu atenție cu o cârpă curată, uscată și fără scame și apoi se folosește.

9. Substanțele se cântăresc numai pe sticlă de ceas sau în fiole de cântărire cu capac șlefuit. Pe sticla de ceas se cântăresc numai substanțele perfect stabile și solubile în apă. După cântărire, substanța se aduce cantitativ în vasul în care se va prelucra. Pentru aceasta se aduce sticla de ceas cu substanța deasupra vasului, se suflă în piseta îndreptată cu virul spre interiorul vasului, pînă cînd apa curge în șuviță continuă și, suflînd în continuare în pisetă, se aduce șuvița de apă pe suprafața sticlei de ceas, spălînd toată suprafața acesteia pînă ce toată substanța a fost adusă în vas. Se spală în același mod și cealaltă față a sticlei de ceas, apoi se spală pereții interiori ai vasului pentru a aduce în soluție toată substanța cântărită.

Substanțele care pot pierde apă, substanțele volatile sau substanțele care pot absorbi apă sau gaze din atmosferă, dar care sînt solubile în apă, se cântăresc în fiole închise cu dop șlefuit, cântărind întîi fiola goală și apoi fiola cu substanță. După cântărire, substanța se dizolvă în fiolă, se aduce soluția în vasul în care va fi prelucrată în continuare și se spală apoi de mai multe ori fiola, introducînd apele de spălare în vasul cu soluția substanței.

Substanțele insolubile în apă se cântăresc, fie direct în vasul în care se vor prelucra (creuzet, capsulă) fie se cântărește o fiolă cu substanța respectivă, se trece o cantitate convenabilă în vasul în care se va prelucra și se cântărește din nou fiola cu substanța care a mai rămas în ea. Prin diferență se obține greutatea probei luate pentru determinare.



10. Obiectele nu se cîntăresc decît după ce au aceeași temperatură cu balanța. Se obțin rezultate greșite dacă se cîntăresc obiecte mai calde sau mai reci. Obiectele care înainte de cîntărire au fost încălzite, se lasă să se răcească în exicator, lîngă balanță 20-30 minute. Tot lîngă balanță se lasă și cutia cu greutăți.

11. Obiectele ce trebuie cîntărite nu se apucă cu mîna, ci cu cleștele de creuzete, cu penseta (nu cea din cutia de greutăți) sau cu o foaie de hîrtie împăturită de 3-4 ori de-a lungul ei. Obiectele de sticlă, care se manevrează cu mîna în timpul folosirii lor (sticlele de ceas, tuburile de absorbție, se șterg înainte de cîntărire cu o cîrpă curată, uscată și fără scame. Nu se folosește mătasea sau pielea de căprioară deoarece obiectele de sticlă se electrizează și se produc erori la cîntărire.

12. După terminarea cîntăririi se pun greutățile la loc în cutia de greutăți, se aduc butoanele subdiviziunilor de gram cu "0" în dreptul reperului și se verifică din nou poziția de "0" a balanței. Dacă balanța nu este la "0" cîntăririle trebuie repetate, după ce balanța a fost adusă la "0".

13. Pentru aceeași lucrare, dacă e necesar să se execute mai multe cîntăriri, acestea se fac la aceeași balanță și cu aceeași cutie de greutăți.

14. Cantitatea de substanță pentru o determinare trebuie să fie astfel încît în urma analizei să rezulte 0,1-0,3 g precipitat cîntărit. Totuși, se recomandă ca ea să nu fie mai mică de 0,1 g pentru a avea o eroare de cîntărire de cel mult 0,1%. Cunoșcînd conținutul aproximativ de element, ion sau substanță ce trebuie dozată presum și forma de cîntărire se poate calcula simplu, cantitatea de substanță de analizat ce

trebuie luată în lucru.

#### IV.2. VOLUMETRIA PRIN REACTII DE NEUTRALIZARE

##### 2.1. Generalități.

Apa se disociază în foarte mică măsură după reacția:



În apa pură, concentrațiile ionilor  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$  sînt egale și anume  $10^{-7}$  ioni g/l. Produsul concentrațiilor ionilor de  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$  are o valoare constantă, se numește produsul ionic al apei și se notează cu  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Există, deci relația:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (la } 22^\circ\text{C)}$$

în care  $[\text{H}^+]$  și  $[\text{OH}^-]$  reprezintă concentrațiile în ioni g/l ale ionilor  $\text{H}^+$  și  $\text{OH}^-$ . Dacă într-o soluție concentrația ionilor  $\text{H}^+$  crește sau scade, concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  trebuie să se modifice astfel încît produsul lor să rămînă constant și egal cu  $10^{-14}$ .

Logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor  $\text{H}^+$  se numește pH, iar logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de OH se numește pOH. Între pH și pOH există relația:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

care provine din logaritmare și schimbarea semnului la expresia produsului ionic al apei.

Soluțiile la care  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , respectiv  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , sînt soluții neutre, cele la care  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , respectiv  $\text{pH} < 7$ , sînt soluții acide, iar cele la care  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , respectiv  $\text{pH} > 7$ , sînt soluții alcaline.

În soluții apoase, acizii sînt substanțele care prin disociere pun în libertate ioni  $\text{H}^+$ , iar bazele sînt substanțele care prin disociere pun în libertate ioni de  $\text{OH}^-$ .



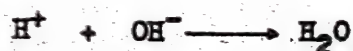
Neutralizarea este reacția dintre un acid și o bază și are loc cu formare de molecule de apă, puțin dissociate:



Ca urmare a neutralizării are loc formarea unei sări.

În soluție apoasă, majoritatea sărurilor sunt electroliti tari, deci sunt practic total dissociate. Fac excepție halogenurile și pseudohalogenurile mercurice (afară de fluorură), precum și halogenurile de cadmiu, staniu și de stibiu. De asemenea sunt electroliti slabi  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,  $\text{FeF}_3$  și altele.

În timpul unei titrări prin reacție de neutralizare are loc de fapt reacția:



astfel că în tot timpul titrării are loc o variație continuă a pH-ului soluției.

Pentru a putea opri titrarea în punctul de echivalență sau cât mai aproape de acesta, este necesar să se cunoască valoarea pH-ului în momentul echivalenței și să se folosească un indicator care să-și schimbe culoarea la această valoare a pH-ului.

În cazul reacțiilor de neutralizare a acizilor tari cu baze tari sau invers, în momentul echivalenței  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  și  $\text{pH} = 7$ .

La titrarea acizilor slabi cu baze tari sau invers, sau la titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers, sărurile care se formează în momentul echivalenței nu mai imprimă soluției caracter neutru, deoarece au loc fenomene de hidroliză ca urmare a cărora, soluția are caracter alcalin în primul caz sau caracter acid în cel de al doilea caz. Astfel, la titrarea acidului acetic cu hidroxidul de sodiu, în momentul echivalenței ionii  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , proveniți prin disocierea acetatului

lui de sodiu, reacționează cu apa, după reacția:



și soluția are caracter aloalin. În mod analog, ionii  $\text{NH}_4^+$ , proveniți din disocierea clorurii de amoniu, la titrarea amoniacului cu acid clorhidric, reacționează cu apa, după reacția:



și soluția are caracter acid.

În asemenea cazuri, calculul concentrației ionilor  $\text{H}^+$  în momentul echivalenței se face cu relațiile:

- pentru titrarea acizilor slabi cu baze tari sau invers:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a}{C}} \quad (1)$$

- pentru titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_b}} \quad (2)$$

în care  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ ,  $K_a$  și  $K_b$  sînt constante de disociere ale acidului slab, respectiv bazei slabe, iar  $C$  este concentrația sării formate, în momentul echivalenței.

În unele cazuri, în volumetria prin reacții de neutralizare, se titrează săruri ale acizilor slabi sau ale bazelor slabe pînă la acizi slabi liberi sau baze slabe libere. În asemenea cazuri concentrația ionilor  $\text{H}^+$  și respectiv a celor  $\text{OH}^-$  în momentul echivalenței se calculează cu relațiile:

- la titrarea cu acizi tari a sărurilor acizilor slabi pînă la acizi slabi liberi:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (3)$$

- la titrarea cu baze tari a sărurilor bazelor slabe pînă la baze slabe libere:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (4)$$

Cunoscând  $[\text{H}^+]$  respectiv  $[\text{OH}^-]$  se poate calcula pH-ul soluțiilor în momentul echivalenței.

În afară de valoarea pH-ului în momentul echivalenței, la titrări prin reacții de neutralizare mai trebuie cunoscută variația de pH în jurul punctului de echivalență. Dacă variația de pH pentru intervalul 99,9-100,1% reactiv introdus este mai mare de 2 unități, titrarea se poate face cu o eroare mai mică de  $\pm 0,1\%$ . Dacă însă, variația de pH este mai mică de 1 unitate, titrarea se face cu erori mari. Pentru o variație de pH de 1-2 unități, folosind o tehnică specială (vezi mai departe) titrarea se poate face cu o eroare acceptabilă.

Calculul variației de pH se face calculând pH-ul înainte și după punctul de echivalență, la 99,9 și respectiv 100,1% reactiv introdus.

Pentru a calcula pH-ul înainte sau după punctul de echivalență, trebuie să se țină seama de componentele soluției și de felul în care ele acționează asupra valorii pH-ului.

La titrarea unui acid tare cu o bază tare, înainte de punctul de echivalență soluția conține acid tare încă netitrat și sarea formată prin neutralizare. Aceasta din urmă nu influențează asupra valorii pH-ului și deci pH-ul este determinat de concentrația acidului încă netitrat. Dacă se titrează o soluție  $N$  normală de acid tare până la 99,9% din cantitatea existentă inițial, concentrația acidului și respectiv concentrația ionilor de  $\text{H}^+$  în acest moment este:

$$c = [\text{H}^+] = N \cdot \frac{0,1 V_1}{100 V_2} \quad (5)$$

în care  $V_1$  este volumul inițial al soluției care se titrează și  $V_2$  este volumul soluției când 99,9% din acid a fost titrat.

Dacă titrarea se face cu o soluție  $N$  normală de hidroxid, raportul  $\frac{V_1}{V_2}$  este sensibil egal cu  $1/2$ . Dacă se consideră concentrația inițială a acidului egală cu  $1 N$ , atunci  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4}$  și  $pH = 3,3$ .

La un exces de  $0,1\%$  bază tare (deci după punctul de echivalență), în soluție se găsește baza tare în exces și sarea formată pînă la echivalență. Din aceleași considerații de mai sus rezultă că:

$$[OH^-] = N \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2} \text{ și } [H^+] = \frac{P_{H_2O}}{N \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}} \quad (6)$$

în care  $N$  este normalitatea soluției de bază utilizată pentru titrare,  $V_1$  și  $V_2$  au aceleași semnificații ca mai sus (volumul soluției în acest moment al titrării s-a considerat egal cu cel dinainte de echivalență; diferența între ele este de  $0,2\%$ , deci se poate neglija) iar  $P_{H_2O}$  este produsul ionic al apei egal cu  $10^{-14}$ . Dacă se consideră concentrația bazei cu care se efectuează titrarea egală cu  $1 N$ , atunci  $[H^+] = 2 \cdot 10^{-11}$  și  $pH = 10,7$ .

Din relațiile (5) și (6) se observă că concentrația ionilor de  $H^+$  depinde de concentrația acidului titrat (direct proporțional) și de cea a bazei cu care se titrează (invers proporțional). De aici rezultă că variația de  $pH$  este cu atât mai mare cu cît concentrațiile reactanților sînt mai mari (în cazul considerat  $\Delta pH = 7,4$ ). Dacă se calculează  $\Delta pH$  la titrarea unei soluții  $10^{-3} N$  de acid tare cu o soluție  $10^{-3} N$  de bază tare se obține valoarea  $1,4$  ( $pH = 7,7-6,3$ ). În acest ultim caz titrarea nu se mai poate face suficient de exact, eroarea de titrare fiind mai mare de  $0,1\%$ .

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, înainte de



echivalență există în soluție acidul slab încă netitrat și sarea formată prin neutralizare, prin urmare un sistem tampon. Dacă se neglijează hidroliza sării și se consideră că s-a titrat 99,9% din acidul slab, valoarea concentrației ionilor de  $H^+$  este dată de relația:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{0,1}{99,9} \quad (7)$$

Pentru un acid slab cu  $K_a = 10^{-5}$ ,  $[H^+] = 10^{-8}$  și  $pH = 8$ . Cu cât acidul este mai slab cu atât concentrația ionilor de  $H^+$  este mai mică și pH-ul soluției este mai mare.

După echivalență, la un exces de 0,1% bază, în soluție există excesul de bază și sarea formată. Dacă se neglijează hidroliza sării, atunci  $[H^+]$  se poate calcula cu relația (6) de mai sus. Considerând că titrarea acidului slab se face cu o soluție 1 N de bază tare,  $\Delta pH$  este de 2,7 unități.

Este evident că, cu cât acidul este mai tare și baza cu care se titrează este mai concentrată cu atât  $\Delta pH$  este mai mare și invers. Dacă se titrează un acid slab cu  $K_a = 10^{-6}$  cu o soluție de bază  $10^{-1}N$ ,  $\Delta pH = 9,7 - 9 = 0,7$ . În acest caz titrarea se efectuează cu erori mari.

La titrarea unei baze slabe cu un acid tare, neglijând hidroliza sării care se formează, înainte de echivalență soluția se comportă ca un sistem tampon alcalin deci:

$$[OH^-] = K_b \frac{0,1}{99,9} \text{ și } [H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot \frac{0,1}{99,9}} \quad (8)$$

în care  $K_b$  este constanta de disociere basică a bazei slabe.

Pentru o bază cu  $K_b = 10^{-5}$  titrată pînă la 99,9% din cantitatea inițială,  $[H^+] = 10^{-6}$  și  $pH = 6$ .

După punctul de echivalență în soluție există exces de acid tare și sarea formată pînă la echivalență. Dacă se negli-

jează hidroliza sării, concentrația ionilor  $H^+$  se poate calcula cu relația (5). Considerînd soluția de acid 1 N, pentru un exces de 0,1% acid,  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-4}$  și  $pH = 3,3$ . În acest caz  $\Delta pH = 2,7$  unități. Și în acest caz se remarcă faptul că  $\Delta pH$  este cu atît mai mare cu cît baza este mai tare și concentrația acidului cu care se titrează este mai mare.

La titrarea unui acid tare cu o bază slabă, neglijînd hidroliza sării formate, concentrația ionilor de  $H^+$  în momentul cînd 99,9% acid a fost titrat se calculează cu relația (5) de mai sus, iar pentru un exces de bază de 0,1%, concentrația ionilor de  $H^+$  se calculează cu relația (8).

La titrarea unei baze tari cu un acid slab, dacă se neglijează hidroliza sării formate, concentrația ionilor de  $H^+$ , la titrarea pînă la 99,9% din bază, se calculează cu relația (6), iar pentru un exces de 0,1% acid slab, cu relația (7).

Dacă se titrează cu un acid tare sarea unui acid slab, pînă la acidul slab liber, înainte de echivalență în soluție există sarea netitrată și acidul slab format, deci o soluție tampon acidă. Pentru 99,9% sare titrată concentrația ionilor de  $H^+$  se calculează cu relația (7).

După echivalență există în soluție acidul slab rezultat, sarea formată și excesul de acid tare. Acidul slab și sarea formată nu influențează practic valoarea pH-ului, care este determinată de concentrația acidului tare în exces. Pentru un exces de 0,1% acid tare, concentrația ionilor de  $H^+$  se calculează cu relația (5).

Făcînd aceleași considerații la titrarea cu o bază tare a sării unei baze slabe pînă la baza slabă liberă, concentrația ionilor de  $H^+$ , la titrarea pînă la 99,9%, se calculează cu relația (8), iar pentru un exces de 0,1% bază tare, cu relația (6).



În considerațiile de mai sus, s-a neglijat hidroliza sărurilor formate din acizi slabi sau baze slabe. Pentru calcule mai exacte, trebuie să se țină seama de influența reacției de hidroliză asupra pH-ului soluției, mai ales când componentul sării este foarte slab sau când titrarea se efectuează cu soluții diluate de titrant. În cadrul acestui manual nu putem intra în mai multe amănunte. Pentru documentare se poate consulta "Chimie analitică cantitativă" C.Liteanu, Ed.did.și ped. Buc. 1964.

2.2. Indicatorii acido-bazici (de pH) sînt coloranți organici a căror culoare depinde de pH-ul soluției.

Ca să poată fi utilizat ca atare, un indicator trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

- schimbarea de culoare să fie reversibilă,
- schimbarea de culoare să aibă loc într-un interval de pH cît mai mic,
- să aibă o putere de colorare suficient de mare, deci culoarea să fie ușor de observat chiar la concentrații mici de indicator,
- să fie stabil în soluție, adică să nu fie alterat de apă, de lumină, de oxigen și de bioxidul de carbon,
- pentru schimbarea de culoare să consume cantități cît mai mici de acid sau de bază.

O caracteristică importantă a indicatorilor acidobazici este intervalul de viraj, adică intervalul de pH în care indicatorul își schimbă culoarea, de la cea de aciditate la cea de bazicitate. Mărimea acestui interval este de aproximativ 2 unități de pH.

Cei mai folosiți indicatori acido-bazici sînt:

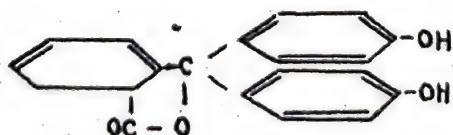
Metiloranjul cu formula structurală:



și intervalul de viraj 3,1-4,4. În soluții cu  $\text{pH} < 3,1$  este de culoare roșie, la  $\text{pH} > 4,4$  este de culoare galbenă, iar în domeniul 3,1-4,4 culoarea trece de la roșu la galben prin diferite nuanțe de portocaliu. Se folosește ca soluție apoasă de 0,1% din care se introduc 2-3 picături în 50 ml soluție care trebuie titrată. Având intervalul de viraj în mediu acid, metiloranjul se folosește la titrarea acizilor tari cu baze tari sau invers, la titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers, precum și la titrarea cu acizi tari a sărurilor acizilor slabi până la acizi slabi liberi.

Rosul de metil are intervalul de viraj 4,4-6,2. În soluții cu  $\text{pH} < 4,4$  are culoare roșie, în soluții cu  $\text{pH} > 6,2$  are culoare galbenă iar în intervalul 4,4-6,2 culoarea trece de la roșu la galben prin diferite nuanțe de portocaliu. Se folosește ca soluție 0,1% în apă, din care se introduc 2-3 picături în 50 ml soluție ce trebuie titrată. Se utilizează în toate cazurile când  $\text{pH}$ -ul la echivalență este cuprins în intervalul său de viraj și în mod special la titrări în prezenta sărurilor de amoniu ale acizilor tari.

Fenolftaleina are formula structurală:



și intervalul de viraj de 8,2-10,0. În soluții cu  $\text{pH} < 8,2$  este incoloră, în soluții cu  $\text{pH} > 10,0$  este roșie, iar în intervalul 8,2-10,0 trece de la incolor la roșu prin nuanțe de roz. Se folosește ca soluție 0,1% în alcool de 70% din care se introduc 3-5 picături în 50 ml soluție care se titrează.



Fenolftaleina se utilizează la titrarea acizilor tari cu baze tari și invers, la titrarea acizilor slabi cu baze tari, precum și la titrarea cu baze tari a sărurilor bazelor slabe până la baza slabă liberă.

Așa cum s-a mai amintit, atunci când se face o titrare prin volumetria prin reacții de neutralizare mai întâi se calculează pH-ul soluției în punctul de echivalență și apoi, în funcție de acesta se alege un indicator astfel încât pH-ul în punctul de echivalență să fie cuprins în intervalul de viraj al indicatorului sau foarte apropiat de acesta.

În momentul de față există indicatori suficienți, cu intervale diferite de viraj încât se pot găsi indicatori potriviți pentru orice titrare prin reacții de neutralizare, astfel ca titrarea să se facă cu o eroare foarte mică.

În unele cazuri, variația de pH în jurul punctului de echivalență este mică, așa cum e cazul la titrarea acizilor și a bazelor foarte slabe chiar cu baze respectiv cu acizi tari. În astfel de cazuri trebuie să se folosească indicatori încât pH-ul în momentul echivalenței să se găsească cât mai aproape de mijlocul intervalului de viraj și pentru sesizarea corectă a punctului final al titrării, trebuie să se folosească soluții de comparație. Acestea sînt soluții care au același pH pe care îl va avea soluția de titrat în momentul echivalenței și aceeași concentrație în indicator ca și soluția de titrat. Titrarea se oprește în momentul în care soluția titrată are aceeași culoare cu soluția de comparație.

### 2.3. PREPARAREA ȘI TITRAREA SOLUTIEI 0,1 N DE NaOH

Soluția titrată de NaOH, folosită în analiza volumetrică pentru titrarea acizilor tari, a acizilor slabi și a sărurilor cu hidroliză acidă, nu trebuie să conțină carbonat, deoarece

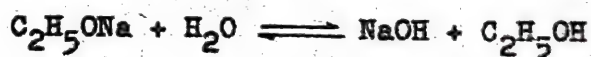
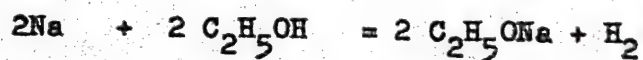
acidul carbonic rezultat la titrarea acizilor, poate influența schimbarea culorii indicatorilor cu interval de viraj în domeniul alcalin.

O soluție de NaOH practic lipsită de carbonat se poate prepara dacă hidroxidul de sodiu se clătește repede de 2-3 ori cu apă distilată, pentru a înlătura carbonatul format pe suprafața rotulelor sau bastoanelor de NaOH, și apoi se dizolvă în apă fiartă și răcită.

Soluții de NaOH complet lipsite de carbonat se pot obține astfel:

- se prepară o soluție saturată de NaOH în care  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este insolubil; după decantare, soluția saturată se diluează cu apă fiartă și răcită până la concentrația dorită;

- se dizolvă sodiu metalic în alcool absolut și apoi se diluează cu apă fiartă și răcită până la concentrația dorită; au loc reacțiile:



Soluțiile de NaOH trebuie ferite, pe cât posibil, de contactul cu aerul atmosferic pentru a preveni carbonatarea lor. E preferabil ca ele să se păstreze în rezervorul biuretelor automate, ale căror deschideri pentru pătrunderea aerului să fie prevăzute cu tuburi cu oalce sodată care reține  $\text{CO}_2$  din aer.

#### Prepararea soluției 0,1 N de NaOH.

Masa echivalentă a NaOH fiind egală numeric cu masa sa moleculară (39,997), pentru un litru de soluție 0,1 N sînt necesare 3,9997 g NaOH.

Hidroxidul de sodiu nu este o substanță titrimetrică,



deoarece pe suprafața rotulelor sau bastoanelor respective se găsește întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de carbonat de sodiu și de apă, datorită acțiunii bioxidului de carbon și a vaporilor de apă din atmosferă. Din acest motiv, după prepararea soluției de NaOH, titrul ei se determină cu o substanță titrimetrică potrivită.

Deoarece carbonatul de pe suprafața rotulelor sau bastoanelor de NaOH se îndepărtează prin clătire, se cîntăresc la balanța tehnică 5-6 grame (după cum NaOH este sub formă de bastoane, respectiv rotule), se aduc în pahar și se clătesc repede de 2-3 ori cu apă distilată.

Hidroxidul de sodiu spălat se dizolvă apoi în apă fiartă și răcită, soluția obținută se aduce într-o sticlă de un litru, se completează cu apă fiartă și răcită la volumul corespunzător și se agită bine pentru omogenizare.

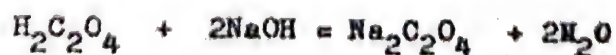
#### Titrare soluției de NaOH.

Pentru titrarea soluției de NaOH se pot folosi diferite substanțe titrimetrice:

- acidul oxalic,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  cu masa echivalentă 63,034,
- biiodatul de potasiu,  $KH(IO_3)_2$ , cu masa echivalentă 389,95,
- acidul O-clorbenzoic,  $C_6H_4ClCOOH$ , cu masa echivalentă 156,57,

În mod obișnuit se folosește acidul oxalic, care se poate obține din comerț suficient de pur pentru scopuri analitice.

Acidul oxalic se neutralizează cu hidroxid de sodiu pînă la oxalat neutru de sodiu după reacția:



Acidul oxalic este un acid bibazic cu  $K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$  și

$$K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ la } 22^\circ\text{C}.$$

Dacă se titrează o soluție 0,1 N de acid oxalic cu o soluție 0,1 N de NaOH, concentrația ionilor de hidrogen și respectiv pH-ul soluției în momentul echivalenței au valorile:

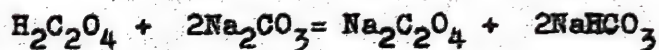
$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3,36 \cdot 10^{-9}; \text{ pH} = 8,46$$

Pentru sesizarea momentului echivalenței se poate folosi un indicator cu intervalul de viraj în domeniul alcalin ca de exemplu: fenolftaleina, albastrul-timol sau tropeolina 000.

În mod curent se folosește fenolftaleina cu interval de viraj 8,2-10, încoloră în mediu mai acid și roșie-violacee în mediu alcalin.

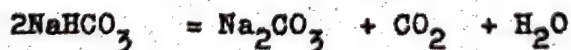
Titrarea se conduce pînă cînd soluția titrată se colorează în roz slab.

Dacă soluția de NaOH este carbonatată, în timpul titrării are loc și reacția:



astfel că la rece și în prezența fenolftaleinei se titrează numai o parte din alcalinitatea soluției.

Pentru a titra întreaga alcalinitate a soluției, titrarea se execută la 80-90°C, cînd are loc reacția:



Bioxidul de carbon se degajă din soluție, iar carbonatul reacționează mai departe cu acidul oxalic.

Intrucît la 80-90°C produsul ionic al apei crește ( $3,4 \cdot 10^{-13}$ ) iar intervalul de viraj al fenolftaleinei se deplasează spre valori mai mici de pH (8,1-9) rezultatul titrării soluției de NaOH este afectat de o eroare de aproximativ + 0,2%.

Soluția de acid oxalic nu trebuie să conțină  $CO_2$  și de



aceea pentru prepararea ei se folosește apă fiartă și răcită.

Modul de lucru.

Soluția de acid oxalic, conținând 0,15-0,25 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în 50 ml, se încălzește la 80-90°C,

- se introduce 2-3 picături soluție fenolftaleină,
- se titrează cu soluția de NaOH din biuretă, agitând continuu până când soluția titrată se colorează în roz slab.

Calculul titrului.

Titrul soluției de NaOH se calculează cu relația:

$$T = \frac{a \cdot 39,997}{n \cdot 63,034} \quad \text{în care,}$$

a = cantitatea de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cântărită pentru o titrare (g),

n = cantitatea de soluție de NaOH folosită la titrarea respectivă (ml).

Observații.

Dacă soluția de NaOH este complet lipsită de carbonat de sodiu, titrarea ei cu acid oxalic în prezența fenolftaleinei se poate efectua la rece.

Dacă soluția de NaOH conține carbonat de sodiu, titrul ei determinat cu acid oxalic la 80-90°C, corespunde alcalinității totale ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). De aceea, titrarea soluțiilor de acizi cu soluția de NaOH astfel titrată, trebuie efectuată fie în prezență de indicatori al căror viraj corespunde consumării alcalinității totale (de ex. metiloranj) fie în prezență de fenolftaleină dar numai la cald (80-90°C). În caz contrar se obțin rezultate cu atât mai mari față de cele reale, cu cât soluția de NaOH este mai carbonatată.

## 2.4. ANALIZA ACIDULUI SULFURIC

### DETERMINAREA CANTITATULUI DE $H_2SO_4$

Metoda se bazează pe titrarea soluției de  $H_2SO_4$  cu o soluție titrată de hidroxid de sodiu, după reacția:



Din reacția aceasta se vede că echivalentul gram al  $H_2SO_4$  este egal cu jumătate din masa sa moleculară, adică este 49,04.

Constanta de disociere a  $H_2SO_4$  la treapta a doua este  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , deci destul de mare pentru ca acidul sulfuric să fie socotit un acid tare. Prin urmare, pH-ul în momentul echivalenței la titrarea acidului sulfuric cu soluție de hidroxid de sodiu va fi sensibil egal cu 7. Dacă soluția titrată este 0,1 N și se titrează cu o soluție 0,1 N de NaOH, atunci variația de pH în jurul punctului de echivalență pentru o eroare de  $\pm 0,1\%$  va fi de 6 unități de pH (între 4 și 10). Se pot folosi ca indicatori atât metiloranjul sau roșul de metil cât și fenolftaleina. Deoarece fenolftaleina este sensibilă la acțiunea  $CO_2$  dizolvat, sînt mai indicați primii doi indicatori, dintre care cel mai potrivit este roșul de metil (intervalul de viraj 4,4-6,2; culoare de aciditate, roșie; culoare de basicitate, galbenă).

#### Modul de lucru.

Dacă pentru titrare se utilizează o soluție 0,1 N de NaOH, soluția concentrată de acid sulfuric trebuie în prealabil diluată pînă la concentrația de aproximativ 0,1 N (4,9 g  $H_2SO_4$  într-un litru). Pentru aceasta se măsoară densitatea soluției concentrate, se caută în tabele și se găsește concentrația procentuală corespunzătoare (desigur nu suficient de precis). Dacă trebuie să se prepare V ml soluție diluată aproximativ 0,1 N și soluția concentrată are P %  $H_2SO_4$ , atunci cantitatea de soluție



concentrată necesară se calculează cu relația:

$$G = \frac{4,904 \cdot V \cdot 100}{P \cdot 1000} \text{ g}$$

Dacă această cantitate este de 1-5 g, cîntărirea ei se efectuează într-un balonaș de sticlă cu pereți subțiri și cu capilara lungă. Balonașul se cîntărește într-un pahar la balanța analitică, apoi se încălzește cu atenție deasupra flăcării unui bec de gaz (în flacăra se poate topi) și se introduce imediat vârful capilariei în soluția concentrată. Prin răcire, în balonaș se absoarbe cantitatea dorită de soluție concentrată. Se șterge cu atenție vârful capilariei (nu trebuie să se rupă din ea) și se sudează în flacăra becului de gaz. Balonașul cu soluția se cîntărește în același pahar, la balanța analitică. Prin diferență se calculează cantitatea de probă luată în lucru. Într-un pahar de 400 ml se introduc aproximativ 100 ml apă și apoi balonașul cu soluție. Cu o baghetă se sparge cu atenție balonașul și capilara, se agită soluția și se decantează într-un flacon cotate. Se spală bagheta deasupra paharului și apoi se clătește paharul de 4-5 ori cu apă distilată, aducîndu-se apele de spălare în același flacon cotate. După eventuala răcire la temperatura camerei se completează la marcă și se agită bine pentru omogenizare.

Dacă cantitatea de soluție concentrată necesară pentru prepararea soluției diluate este mai mare, cîntărirea ei se efectuează într-o fiolă de cîntărire cu capac șlefuit sau se măsoară cu o pipetă (soluția este caustică!) sau cu o biuretă. În acest ultim caz fie se calculează conținutul de  $H_2SO_4$  din 100 ml soluție concentrată, fie se măsoară densitatea soluției concentrate cît mai exact pentru a calcula apoi conținutul procentual al ei.

Din soluția diluată se măsoară cu o biuretă 25-40 ml într-un flacon conic, se adaugă 2-3 picături de soluție de roșu de metil și se titrează cu soluția titrată de hidroxid de sodiu pînă la schimbarea culorii din roz în portocaliu.

Calculul rezultatelor analizei.

Conținutul procentual de  $H_2SO_4$  din soluția de analizat se calculează cu relația:

$$H_2SO_4 \% = \frac{n_1 \cdot T \cdot 49,04 \cdot V}{39,997 \cdot n_2 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de soluție de analizat concentrată luată în lucru (g).

V = volumul de soluție diluată, preparat (ml).

$n_2$  = volumul de soluție diluată, luat pentru o titrare (ml).

$n_1$  = volumul de soluție de NaOH, folosit la titrare (ml).

T = titrul soluției de NaOH (g/ml).

Observație. În mod cu totul analog se determină conținutul de acizi din soluțiile concentrate ale acizilor: clorhidric, azotic și fosforic (în acest ultim caz neutralizarea are loc pînă la  $NaH_2PO_4$ ).

## 2.5. ANALIZA ACIDULUI ACETIC

### Determinarea conținutului de $HCH_3COO$ .

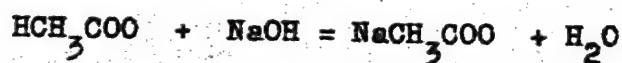
Conținutul aproximativ de  $HCH_3COO$  se poate determina măsurînd densitatea soluției respective și luînd, din tabele, concentrația corespunzătoare (Manualul chimistului vol.I, p.96, tab.221, Ed.AGIR 1948).

Trebuie avut în vedere, însă, că densitatea soluțiilor de  $HCH_3COO$  crește cu concentrația numai pînă la un conținut de 78% la care corespunde densitatea de 1,070, după care densitatea scade cu creșterea conținutului de  $HCH_3COO$ , ajungînd la



1,049 pentru un conținut de 100%. De aceea, între valorile 1,049 și 1,070, fiecărei densități, în tabele îi corespund două valori pentru conținutul de  $\text{HCH}_3\text{COO}$ . În acest caz, pentru a cunoaște conținutul real de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  al soluției respective, unei porțiuni din soluție i se adaugă puțină apă distilată, se omogenizează și se măsoară din nou densitatea. Dacă după diluare densitatea soluției este mai mică decât înainte de diluare, conținutul de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  este dat de valoarea cea mai mică din cele două citite în tabele; dacă, însă, densitatea soluției după diluare este mai mare decât înainte de diluare, conținutul de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  este dat de cea mai mare valoare din cele două citite în tabele.

Determinarea mai exactă a conținutului de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  se efectuează prin titrare cu o soluție titrată de  $\text{NaOH}$ . Are loc reacția:

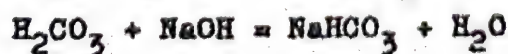


Intrucât constanta de disociere a  $\text{HCH}_3\text{COO}$  este de  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , concentrația ionilor  $\text{H}^+$  și pH-ul soluției în momentul echivalenței la titrarea unei soluții 0,1 N de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  cu o soluție 0,1 N de  $\text{NaOH}$ , sînt respectiv:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,9 \cdot 10^{-9}; \text{pH} = 8,73.$$

Se pot folosi, deci, indicatori cu interval de viraj în domeniul alicalin. În mod obișnuit se folosește fenolftaleină (intervalul de viraj 8,2-10) care în momentul echivalenței colorază soluția în roz slab.

Soluția de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  ce se titrează, nu trebuie să conțină  $\text{CO}_2$ , care ar reacționa cu  $\text{NaOH}$  după reacțiile:



ceea ce ar duce la un consum suplimentar de soluție de NaOH, mărinđ rezultatele. Pentru înlăturarea acestei surse de erori, soluția de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  pentru titrare se prepară și se diluează cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită.

Pregătirea soluției de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  pentru analiză.

Pentru a fi analizată, soluția concentrată de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  trebuie diluată corespunzător. De obicei, soluția de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  se aduce, prin diluare, la o concentrație de aproximativ 0,1 N, dacă titrarea se efectuează cu o soluție 0,1 N de NaOH.

Echivalentul gram al  $\text{HCH}_3\text{COO}$  fiind 60,03 g, pentru a prepara 1 litru de soluție 0,1 N este nevoie de 6,003 g  $\text{HCH}_3\text{COO}$ . Dacă conținutul procentual de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  în soluția concentrată, determinat cu ajutorul densității, este de P %, cantitatea de soluție concentrată necesară pentru a prepara V ml de soluție 0,1 N de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  este:

$$G = \frac{6,003 \cdot 100 \cdot V}{P \cdot 1000} \text{ g}$$

Cântărirea soluției concentrate de acid acetic și prepararea soluției diluate pentru analiză se efectuează după indicațiile date la analiza acidului sulfuric, cu deosebirea că la analiza acidului acetic se folosește apă distilată fiartă și răcită pentru prepararea soluției diluate.

Titrarea soluției de  $\text{HCH}_3\text{COO}$ .

Din soluția diluată de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  se măsoară 25-40 ml cu o pipetă sau biuretă, într-un vas de titrare, se introduc 2-3 picături soluție de fenolftaleină și se titrează cu o soluție titrată de NaOH din biuretă, pînă la colorarea soluției din vasul de titrare în roz slab persistent aproximativ 5 secunde.

Calculul rezultatelor analizei.

Conținutul procentual de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  din soluția de analizat



se calculează cu relația:

$$\text{HCH}_3\text{COO\%} = \frac{n_1 \cdot T \cdot V \cdot 60,03 \cdot 100}{n_2 \cdot A \cdot 40}$$

în care:

$n_1$  = volumul soluției de NaOH folosit la o titrare (ml).

T = titrul soluției de NaOH (g/ml).

V = volumul de soluție diluată de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  preparat (ml).

A = cantitatea de soluție concentrată de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  cântărită (g).

$n_2$  = volumul de soluție diluată de  $\text{HCH}_3\text{COO}$  măsurat pentru o titrare (ml).

## 2.6. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV 0,1 N DE HCl.

Soluția de HCl titrată se folosește în analiza volumetrică pentru titrarea bazelor tari, a bazelor slabe și a sărurilor cu hidroliză bazică.

### Prepararea soluției 0,1 N de HCl.

Acidul clorhidric fiind gazos, obișnuit el se găsește sub formă de soluții de diferite concentrații. Fabricile de acid clorhidric îl livrează cel mai adesea sub formă de soluție de aproximativ 37% cu  $d = 1,19$  și cu aproximativ 440 g HCl/l, respectiv 0,44 g/ml.

O soluție 0,1 N de HCl se prepară deci prin diluarea corespunzătoare a soluțiilor mai concentrate.

Datorită faptului că în general concentrația soluției concentrate de HCl nu se cunoaște suficient de exact, nu se poate prepara o soluție exact 0,1 N de HCl. De aceea se prepară o soluție aproximativ 0,1 N, urmînd ca titrul exact al acestei soluții să se determine cu ajutorul unei substanțe titrimetrice corespunzătoare.

Pentru a prepara un litru de soluție 0,1 N, trebuie să se ia din soluția mai concentrată o cantitate care să conțină 3,6461 g HCl și care să se dilueze la un litru. Această cantitate de HCl se găsește în 8,3 ml soluție concentrată cu  $d = 1,19$ , volum care se măsoară cu un cilindru gradat de 10 ml, se aduce într-o sticlă de un litru în care s-au introdus în prealabil cel puțin 100 ml apă distilată, se agită conținutul sticlei, se completează la un litru cu apă distilată și se omogenizează.

Operațiile de măsurare și diluare a soluției concentrate de HCl trebuie efectuate sub o nișă cu tiraj bun, pentru a evita răspîndirea HCl gazos în atmosfera laboratorului. Aceasta este necesar atât din punct de vedere al protecției muncii cât și pentru a nu se produce corodarea aparaturii și instalațiilor metalice din laborator.

Titrarea soluției aproximativ 0,1 N de HCl.

Ca substanțe titrimetrice, în acest scop, se pot folosi:

- oxalatul de sodiu ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  cu masa echivalentă 66,9998), care, după cîntărire, este transformat în carbonat de sodiu prin calcinare, după reacția:



- carbonatul de sodiu anhidru ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu masa echivalentă 52,994)

- boraxul ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  cu masa echivalentă 190,686)

- soluția titrată de NaOH este mai puțin recomandată deoarece rezultatul titrării soluției de HCl va fi afectat și de erorile de titrare ale soluției de NaOH.

Dintre substanțele titrimetrice menționate, cel mai adesea se utilizează carbonatul de sodiu anhidru care se titrează pînă la acid carbonic liber, după reacția:





La echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot C} = \sqrt{3.72 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 1.36 \cdot 10^{-4} \quad pH = 3.87$$

Se poate folosi ca indicator metiloranjul care are domeniul de viraj 3,1-4,4, culoarea de aciditate roșie iar cea de alcalinitate galbenă.

La echivalență culoarea soluției devine portocalie. Datorită variației mici a pH-ului în jurul punctului de echivalență este necesar să se folosească o soluție de comparație aproximativ  $5 \cdot 10^{-2} N$  de NaCl și saturată cu  $CO_2$ , dacă titrarea se efectuează la rece.

Fără soluție de comparație titrarea se efectuează la rece pînă cînd soluția devine galben-portocalie, se fierbe 2 minute pentru îndepărtarea  $CO_2$ , se răcește și se titrează în continuare pînă la trecerea culorii din galben în galben-portocaliu. Dacă după răcire culoarea soluției se menține portocalie înseamnă că soluția a fost supratitrată.

#### Modul de lucru.

Soluția de carbonat de sodiu anhidru cu volumul aproximativ 50 ml și conținînd 0,15-0,20 g  $Na_2CO_3$ , se tratează cu 1-2 picături soluție apoasă 0,1% metiloranj și se titrează cu soluția de HCl pînă la trecerea culorii în galben-portocaliu. Se încălzește și se menține la fierbere 2 minute, se răcește și se titrează în continuare pînă la schimbarea culorii din galben în galben-portocaliu.

#### Calculul rezultatelor.

Titruul soluției de HCl se calculează cu relația:

$$T = \frac{a \cdot 36,461}{n \cdot 52,994}$$

în care:

a = cantitatea de  $Na_2CO_3$  titrată (g)

n = volumul de soluție de HCl utilizat la titrare (ml).

### Observatii.

Titrarea cu carbonat de sodiu se mai poate efectua folosind ca indicatori acidul rozolic (interval de viraj 6,8-8,0; culoare de aciditate galben, culoare de bazicitate roșu), sau roșul de fenol (interval de viraj 6,4-8,0; culori ca și la acidul rozolic).

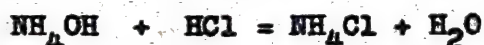
În acest caz titrarea se efectuează la rece până ce indicatorul își schimbă culoarea, apoi soluția se aduce la fierbere și se titrează în continuare până la schimbarea culorii de la roșu la galben persistent.

### 2.7. ANALIZA AMONIACULUI.

#### Determinarea conținutului de amoniac.

Conținutul aproximativ de amoniac se poate determina, măsurând densitatea soluției respective și luând, din tabele, concentrația corespunzătoare (Tabele chimice în practica analitică, Ed. tehnică, București, 1965, p.140).

Determinarea mai precisă a conținutului de amoniac se execută prin titrarea cu o soluție titrată de HCl. Are loc reacția:



Intrucât constanta de disociere a  $\text{NH}_4\text{OH}$  este  $1,79 \cdot 10^{-5}$  concentrația ionilor de hidrogen și respectiv pH-ul soluției în momentul echivalenței la titrarea soluției 0,1 N de  $\text{NH}_4\text{OH}$  cu o soluție 0,1 N de HCl sînt:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_b \cdot C}{1}} = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$
$$\text{pH} = 2,87.$$

Se pot folosi, deci, indicatori cu interval de viraj în domeniul acid. În mod obișnuit se folosește roșul de metil (cu



interval de viraj 4,4-6,2) care la echivalență colorează soluția în portocaliu.

Pregătirea soluției de amoniac pentru analiză.

Pentru a fi analizată soluția concentrată de amoniac trebuie diluată corespunzător. De obicei soluția de amoniac se aduce prin diluare la o concentrație în jur de 0,1 N dacă titrarea se efectuează cu o soluție 0,1 N de HCl.

Cantitatea de soluție concentrată de amoniac necesară pentru 1000 ml soluție 0,1 N se calculează astfel:

- dacă conținutul procentual de amoniac în soluția concentrată, determinat cu ajutorul densității este notat cu P, cantitatea de soluție concentrată necesară pentru V ml soluție 0,1 N (echivalentul gram al amoniacului fiind egal cu 17) este:

$$G = \frac{1,7 \cdot V}{P \cdot 10} \text{ grame soluție concentrată}$$

Cantitatea de soluție concentrată necesară se cântărește la balanța analitică într-un balonaș de sticlă cu pereții subțiri, procedînd așa cum s-a indicat la analiza acidului sulfuric.

Titrarea soluției de amoniac.

Din soluția diluată, aproximativ 0,1 N de amoniac, se măsoară 25 ml, cu o pipetă sau biuretă, într-un flacon de titrare.

Se diluează cu apă la aproximativ 50 ml.

Se introduc 1-2 picături de soluție de reșu de metil 0,1% și se titrează cu o soluție de HCl din biuretă pînă cînd soluția devine portocalie.

Calculul rezultatelor analizei.

Conținutul procentual de amoniac din soluția de analizat se calculează astfel:

$$\text{NH}_3 \% = \frac{n_1 \cdot T \cdot 17 \cdot V \cdot 100}{36,5 \cdot n_2 \cdot A}$$

în care:

$n_1$  = volumul soluției de HCl folosit la o titrare (ml)

$T$  = titrul soluției de HCl (g/ml)

$V$  = volumul soluției diluate de amoniac preparată (ml)

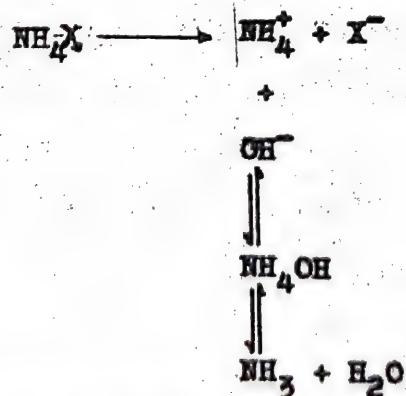
$n_2$  = volumul soluției diluate de amoniac măsurat pentru o titrare (ml)

$A$  = cantitatea de soluție concentrată cîntărită (g)

## 2.8. DOZAREA AMONIAULUI DIN SARURI DE AMONIU.

Dozarea amoniacului din sărurile de ameniu și din alte combinații, organice sau anorganice, în care acesta se găsește legat, se desfășoară în trei etape și anume:

- antrenarea amoniacului din soluție, după eliberarea acestuia din substanța de analizat cu ajutorul unei baze,
- captarea amoniacului într-o soluție titrată de acid sulfuric,
- dozarea propriu-zisă a amoniacului pe cale volumetrică sau, în cazul unor cantități foarte mici, colorimetrică.



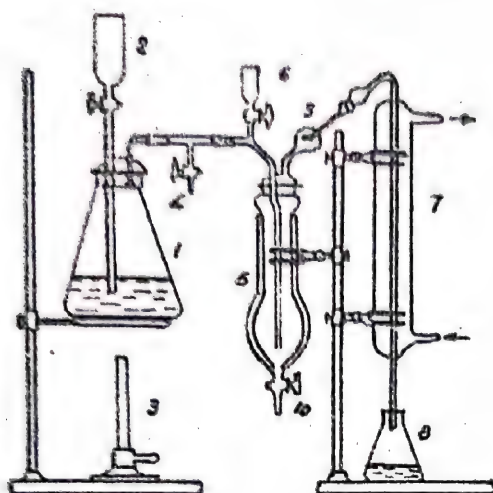
Se vede că în mediu bazic echilibrele se deplasează în sensul formării amoniacului.

Pentru antrenarea amoniacului se folosește un aparat ca



cel din fig.20.a.

Fig.20.a.



Aparat pentru distilare  
cu vapori de apă.

1. generator de vapori,  
2. pîlnie, 3. bec, 4. ro-  
binet, 5. balon de disti-  
lare, 6. pîlnie, 7. re-  
frigerent, 8. vas de con-  
densare, 9. prizător de  
picături, 10. robinet  
pentru golire.

#### Modul de lucru.

În balonul 5, prin pîlnia 6, se introduce un volum mă-  
surat din soluția de analizat și o picătură de fenolftaleină.  
În vasul 8 se găsește o soluție titrată de  $H_2SO_4$ . După ce s-a  
introdus soluția de analizat în vasul 5 se spală pîlnia de  
cîteva ori cu cantități mici de apă care ajung în același vas  
cu soluția de analizat, apoi se adaugă o cantitate de NaOH  
30% prin aceeași pîlnie avînd grijă ca să închidem robinetul  
înainte de a se scurge tot hidroxidul.

După adăugarea hidroxidului soluția din balonul 5 tre-  
buie să se coloreze în roșu, ceea ce este un indiciu de alcali-  
nizare. În acest timp robinetul pîlniei 2 trebuie să fie  
deschis.

Amoniacul pus în libertate sub acțiunea NaOH este antre-  
nat de curentul de vapori, care vin din generatorul 1, în vasul  
8, unde este reținut de către acidul sulfuric.

Capătul refrigerentului 7 trebuie să fie scufundat în so-  
luția de acid.

Prinzătorul de picături 9 servește pentru prinderea pi-

căturilor mici de hidroxid și ferește astfel soluția titrată de acid sulfuric de a se impurifica.

Încălzirea soluției ce conține substanța de analizat, pe baia de apă, grăbește îndepărtarea amoniacului.

În funcție de volumul și concentrația în amoniac a soluției de analizat, antrenarea durează între 15-60 minute.

După ce tot amoniacul a fost prins în vasul 8, se scoate capătul refrigerentului din soluția de acid sulfuric, înainte de a întrerupe legătura cu generatorul de vapori, și se spală cu apă.

Se retitreză excesul de acid sulfuric cu o soluție titrată de hidroxid de sodiu în prezența roșului de metil sau în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză al sulfatului de amoniu ( $pH \approx 5,50$  în funcție de concentrația sulfatului de amoniu rezultat).

Calculul rezultatelor.

$$NH_3 \% = \left[ \frac{n_1 T_1}{49} - \frac{n_2 T_2}{40} \right] \cdot \frac{V}{m} \cdot \frac{100}{A} \cdot 17$$

în care:

A = cantitatea de probă cântărită (g)

V = volumul de soluție de analizat preparată (ml)

m = volumul de soluție de analizat luat pentru o determinare (ml)

$n_1$  = volumul de soluție de  $H_2SO_4$  (ml)

$n_2$  = volumul de soluție de NaOH pentru titrarea excesului de  $H_2SO_4$  (ml)

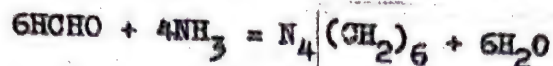
$T_1$  = titrul soluției de  $H_2SO_4$  (g/ml)

$T_2$  = titrul soluției de NaOH (g/ml).



## 2.9. DOZAREA ALDEHIDEI FORMICE

Metoda se bazează pe reacția dintre aldehida formică și amoniac cu formarea de hexametilentetramină:



Din ecuația reacției se observă că masa echivalentă a aldehidei formice este egală cu  $3/2$  din masa moleculară, adică 45,04.

Deoarece viteza reacției este mică, titrarea directă nu este posibilă. De aceea amoniacul se adaugă în exces și după ce reacția s-a terminat (aproximativ după o oră, dacă soluția de  $\text{NH}_3$  este aproximativ 1 N) se titrează excesul de amoniac cu o soluție 1 N de acid clorhidric.

În soluție, alături de amoniacul în exces care trebuie titrat, se mai găsește și hexametilentetramina, bază slabă cu  $K = 8,4 \cdot 10^{-10}$ . Titrarea amoniacului este suficient de exactă, deoarece raportul constantelor de disociere ale celor două baze este mai mare decât  $10^4$ :

$$\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{K_{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6}} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{8,4 \cdot 10^{-10}} = 2,13 \cdot 10^4$$

La sfârșitul titrării amoniacului, concentrația în ioni  $\text{OH}^-$ , pOH-ul și pH-ul soluției trebuie să fie:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 8,4 \cdot 10^{-10}} = 1,23 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = 6,91; \text{pH} = 7,09$$

Pentru observarea sfârșitului titrării se folosește unul din indicatorii: albastru de bromtimol, cu intervalul de viraj 6,2-7,6; titrarea este terminată când culoarea trece din ~~galben~~ <sup>all estm</sup> în galben-verde; roșu de fenol, cu intervalul de viraj 6,4-8,0; la sfârșitul titrării culoarea soluției este portocalie; acidul

rozalic, cu intervalul de viraj 6,8-8,0; la sfârșitul titrării culoarea este portocalie.

Modul de lucru.

Soluția de analizat, cu un volum de cel mult 25 ml și cu un conținut de 1-1,2 g aldehydă formică, se tratează într-un flacon conic cu 40-50 ml soluție 1 N de amoniac, se acoperă flaconul conic și se lasă să stea 1 oră. Apoi se spală dopul flaconului, astfel ca apa de spălare să se scurgă în flacon, se spală și pereții flaconului, se diluează la aproximativ 100 ml, se introduc 2-3 picături soluție de albastru de bromtimol și se titrează cu o soluție 1 N de acid clorhidric până la culoarea galben-verde.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de aldehydă formică în soluția analizată se calculează cu relația:

$$\text{HCHO \%} = \left( \frac{n_1 T_1}{17,03} - \frac{n_2 T_2}{36,46} \right) \cdot \frac{45,04 \cdot V}{n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de soluție de HCHO luată în lucru (g sau ml).

V = cantitatea de soluție de analizat preparată (ml).

$n_3$  = cantitatea de soluție de analizat luată pentru o determinare (ml).

$n_1$  = cantitatea de soluție de amoniac folosită (ml).

$T_1$  = titrul soluției de amoniac (g/ml).

$n_2$  = cantitatea de soluție de acid clorhidric pentru titrarea excesului de amoniac (ml).

$T_2$  = titrul soluției de acid clorhidric (g/ml).

Observații. Soluție aproximativă 1 N de amoniac se prepară diluind la 1 litru 75 ml dintr-o soluție de amoniac cu



25%  $\text{NH}_3$  și  $d = 0,9$ .

Titlul soluției se determină cu o soluție titrată 1 N de acid clorhidric folosind roșul de metil ca indicator (intervalul de viraj 4,4-6,2) până la virajul culorii în portocaliu.

Soluția de aldehydă formică, înainte de tratare cu amoniac se neutralizează la pH 6,5-7 (culoare verde față de albastru de bromtimol).

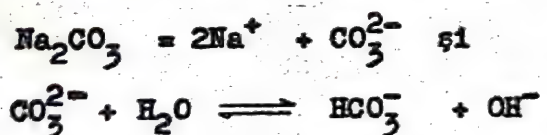
## 2.10. ANALIZA AMESTECULUI DE $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Această determinare se efectuează la analiza hidroxidului de sodiu tehnic, care pe lângă  $\text{NaOH}$  conține și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  precum și alte impurități.

Mai cunoscute sînt două metode pentru analiza acestui amestec și anume, metoda Warder și metoda Winkler. Prima se folosește cînd proporția de carbonat din amestec este redusă, cea de a doua, cînd proporția de carbonat este mare.

### Metoda Warder.

Această metodă se bazează pe faptul că carbonatul de sodiu în soluție hidrolizează, după reacția:



astfel că în soluția amestecului de  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  se găsesc ioni de  $\text{OH}^-$  proveniți din disocierea totală a  $\text{NaOH}$  cît și ioni de  $\text{OH}^-$  proveniți din hidroliza  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aceștia din urmă sînt în cantitate echivalentă cu jumătate din cantitatea de carbonat de sodiu din amestec, cealaltă jumătate găsindu-se sub formă de ioni  $\text{HCO}_3^-$ .

Prin titrare cu soluție de acid clorhidric se vor neutraliza în primul rînd ionii  $\text{OH}^-$  din soluție. Cînd în soluție

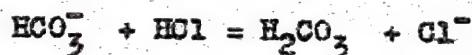
vor rămâne numai ionii  $\text{HCO}_3^-$ , concentrația în ioni de  $\text{H}^+$  și respectiv pH-ul soluției vor fi:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}} = 4,62 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,34$$

Deci titrarea ionilor  $\text{OH}^-$  alături de ionii  $\text{HCO}_3^-$  se poate efectua în prezența fenolftaleinei până la roz slab, față de o soluție de comparație care conține bicarbonat de sodiu pur. Adăugarea acidului trebuie făcută pe încet și agitând slab soluția pentru a împiedica, pe de o parte, pierderile de  $\text{CO}_2$  datorite reacției acidului cu bicarbonatul și, pe de altă parte, carbonatarea  $\text{NaOH}$  de către  $\text{CO}_2$  din atmosferă, ceea ce ar putea duce la erori mari.

După ce ionii  $\text{OH}^-$  au fost titrați (descolorarea soluției până la roz slab) ionii  $\text{HCO}_3^-$  se titrează în continuare până la acid carbonic liber, după reacția:



În acest caz, la echivalență concentrația ionilor de  $\text{H}^+$  și respectiv pH-ul soluției vor fi:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot C} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ și}$$

$$\text{pH} = 3,87$$

S-a presupus că la sfârșitul titrării concentrația în  $\text{H}_2\text{CO}_3$  este  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Titrarea ionilor  $\text{HCO}_3^-$  se poate efectua în prezența metiloranului la rece, folosind o soluție de comparație saturată cu  $\text{CO}_2$  și conținând aceeași cantitate de  $\text{NaCl}$  ca și la soluția titrată. Se poate titra și fără soluție de comparație, dacă după virajul metiloranului în galben-portocaliu, se fierbe soluția 2-3 minute pentru a elimina  $\text{CO}_2$ , apoi se răcește și, dacă culoarea a redevenit galbenă,



se continuă titrarea până la trecerea din nou în galben-portocaliu.

Presupunând că la titrarea în prezența fenolftaleinei s-au utilizat  $n_1$  ml soluție de HCl, iar la titrarea în prezența metiloranjului s-au utilizat  $n_2$  ml soluție de HCl, rezultă că pentru titrarea numai a NaOH din amestec s-au folosit  $(n_1 - n_2)$  ml soluție de HCl, iar pentru titrarea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  din amestec s-au folosit  $2 n_2$  ml soluție de HCl.

#### Modul de lucru.

Din amestecul de analizat se prepară o soluție aproximativ 0,1 N cântărind la balanța analitică în jurul a 4 g amestec pentru un litru de soluție. Amestecul se aduce în flacon cotate cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită (pentru a elimina  $\text{CO}_2$  dizolvat care reacționează cu NaOH trecându-l în carbonat), se dizolvă, se completează conținutul flaconului la semn cu apă distilată fiartă și răcită și se omogenizează bine soluția.

Din această soluție se măsoară cu o pipetă 25 ml într-un flacon conic, se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează încet, cu o soluție titrată 0,1 N de acid clorhidric agitând slab soluția până la culoarea roz alab, identică cu cea a soluției de comparație cu bicarbonat de sodiu pur.

Se adaugă 1-2 picături de metiloranj și se titrează în continuare cu aceeași soluție de acid clorhidric până la culoarea galben-portocalie. Se fierbe soluția 2-3 minute, se răcește și, dacă a redevenit galbenă, se titrează în continuare până la galben-portocaliu.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  din amestecul analizat se calculează cu relațiile:

$$\text{NaOH \%} = \frac{(n_1 - n_2) \cdot T \cdot 39,997 \cdot V}{36,461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{2n_2 \cdot T \cdot 52,994 \cdot V}{36,461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cântărită (g).

V = volumul de soluție de amestec preparat (ml).

$n_3$  = volumul de soluție de amestec luat pentru o titrare (ml).

$n_1$  = volumul de soluție de HCl utilizat la titrarea în prezența fenolftaleinei (ml).

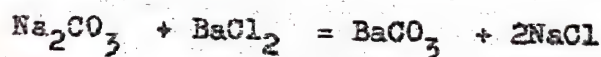
$n_2$  = volumul de soluție de HCl utilizat la titrarea în prezența metiloranjului (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

#### Metoda Winkler.

Metoda se bazează pe titrarea NaOH din amestec cu o soluție titrată de HCl, după ce  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a fost precipitat sub formă de  $\text{BaCO}_3$ , prin adăugarea de soluție de  $\text{BaCl}_2$  în exces.

Au loc reacțiile:



Se folosește ca indicator fenolftaleina, pentru ca titrarea să se termine la pH mai mare decât 7, deoarece sub acest pH,  $\text{BaCO}_3$  se dizolvă sub acțiunea acidului clorhidric, producând erori în plus. Acidul clorhidric se adaugă pe încet și agitând alab pentru a evita dizolvarea  $\text{BaCO}_3$  cu pierderi de  $\text{CO}_2$  în atmosferă, cât și dizolvarea  $\text{CO}_2$  din atmosferă care ar reacționa cu NaOH trecându-l în  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; acesta precipită ca  $\text{BaCO}_3$  și se vor obține rezultate mai mici.



$\text{Na}_2\text{CO}_3$  din amestec nu se dozează direct ci se titrează cu o soluție de HCl suma  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (alcalinitatea totală) în prezența metiloranjului. Cantitatea de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obține prin diferență.

Dacă pentru titrarea NaOH din soluție s-au folosit  $n_2$  ml soluție de HCl, iar pentru titrarea alcalinității totale dintr-un volum egal de soluție de analizat s-au folosit  $n_1$  ml soluție de HCl, atunci pentru titrarea numai a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  s-au folosit  $(n_1 - n_2)$  ml soluție HCl.

#### Modul de lucru.

Soluția de analizat se prepară ca și în cazul utilizării metodei precedente (Warder), cîntărind aproximativ 5 g amestec pentru un litru.

Din soluția obținută se măsoară 25 ml într-un pahar conic, se adaugă 1-2 picături metiloranj și se titrează cu o soluție 0,1 N de acid clorhidric pînă la galben-portocaliu. Se fierbe 2-3 minute și, dacă după răcire culoarea soluției a redevenit galbenă, se titrează în continuare cu soluția de HCl pînă la galben-portocaliu.

Din soluția de analizat se măsoară o altă probă de 25 ml, se tratează cu soluție 10%  $\text{BaCl}_2$  (cantitatea de soluție de  $\text{BaCl}_2$  se calculează din alcalinitatea totală), se adaugă încă 1-2 ml soluție de  $\text{BaCl}_2$ , se aduce la fierbere, se răsește, se adaugă 2-3 picături fenolftaleină și se titrează cu soluție 0,1 N de acid clorhidric, adăugat pe începutul și agitînd ușor, pînă la decolorarea soluției.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  din proba analizată se calculează cu relațiile:

$$\text{NaOH \%} = \frac{n_2 \cdot T \cdot 39,997 \cdot V}{36,461 \cdot n \cdot A} \cdot 100$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{(n_1 - n_2) \cdot T \cdot 52,994 \cdot V}{36,461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cântărită (g).

V = volumul de soluție de analizat obținut (ml).

$n_3$  = volumul de soluție de analizat luat pentru titrare (ml).

$n_1$  = volumul de soluție de HCl folosit la titrarea alcalinității totale (titrare în prezența metiloranului) (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de HCl folosit pentru titrarea NaOH, după precipitare cu  $\text{BaCl}_2$  (titrare în prezența fenolftaleinei) (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

## 2.11. ANALIZA AMESTECULUI DE $\text{Na}_2\text{CO}_3$ SI $\text{NaHCO}_3$ .

Această analiză este necesară în cursul calcinării bicarbonatului de sodiu pentru a fi trecut în carbonat de sodiu în procesul de obținere a sodei, precum și la analiza sodei calcinate.

Cea mai utilizată metodă pentru determinarea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și a  $\text{NaHCO}_3$  din amestecul lor este metoda Warder (analogă cu metoda cu același nume, de la analiza amestecului de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Metoda se bazează pe titrarea carbonatului cu acid clorhidric pînă la bicarbonat, după reacția:



folosind fenolftaleina ca indicator, deoarece pH-ul la echivalență este 8,34 (vezi "analiza amestecului de NaOH și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ " p.137) și apoi, titrarea pe aceeași probă a bicarbonatului



format și a celui existent inițial în amestec, după reacția:



folosind metiloranjul ca indicator, deoarece pH-ul la echivalență este 3,87 (vezi indicația de mai sus și p.138 )

Dacă la titrarea în prezența fenolftaleinei s-au folosit  $n_1$  ml soluție de acid, atunci pentru titrarea întregii cantități de carbonat s-au folosit  $2 n_1$  ml soluție de acid. Dacă la titrarea în prezența metiloranjului s-au folosit  $n_2$  ml soluție de acid, atunci pentru titrarea numai a bicarbonatului existent inițial în amestec s-au folosit  $(n_2 - n_1)$  ml soluție de acid.

#### Modul de lucru.

Se cântăresc din amestecul de analizat, în funcție de conținutul aproximativ de  $\text{NaHCO}_3$ , între 5 și 6 g pentru un litru de soluție. Proba cântărită se aduce, cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită, într-un flacon cotelat, se dizolvă, se completează la semn cu apă fiartă și răcită și se agită bine pentru omogenizare. Se măsoară într-un flacon conic 25 ml din soluția obținută, se adaugă 1-2 picături fenolftaleină și se titrează încet și agitând slab, cu soluție 0,1 N de acid clorhidric până la decolorarea soluției (mai exact până la roz slab față de o probă de comparație cu  $\text{NaHCO}_3$  pur).

Se introduce apoi 1-2 picături metiloranj și se titrează în continuare cu o soluție de acid clorhidric până la galben-portocaliu, se fierbe 2-3 minute, se răcește și, dacă soluția redevine galbenă, se titrează în continuare până la galben-portocaliu.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{NaHCO}_3$  se calculează cu relațiile:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{2n_1 \cdot T \cdot 52,994 \cdot V}{36,561 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

$$\text{NaHCO}_3\% = \frac{(n_2 - n_1) T \cdot 84,007 \cdot V}{36,461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cântărită (g)

V = volumul de soluție de analizat preparată (ml)

$n_3$  = volumul de soluție de analizat luat pentru o titrare (ml)

$n_1$  = volumul de soluție de HCl folosit la titrarea în prezența fenolftaleinei (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de HCl folosit la titrarea în prezența metiloranjului (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

**Observație.** Dacă titrarea în prezența fenolftaleinei se conduce pînă la decolorarea soluției, erorile sînt destul de mari ( $\approx 2\%$ ). De aceea este mai recomandabil să se folosească o soluție de comparație, aproximativ 0,1 N în  $\text{NaHCO}_3$  pur, în care se introduc 1-2 picături de fenolftaleină. Titrarea se conduce pînă cînd intensitatea culorii soluției este identică cu cea a soluției de comparație.

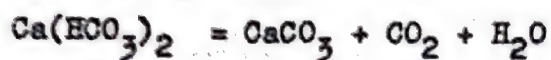
## 2.12. DETERMINAREA DURITĂȚII APEI.

Prin duritatea apei se înțelege conținutul de săruri de calciu și magneziu care se găsesc în apă. Determinarea durității apei este necesară, deoarece sărurile de calciu și magneziu se pot depune pe pereții sau pe țevile cazanelor la fierberea și evaporarea apei, formînd "piatra de cazan", pot produce defecte la finisarea produselor textile etc.



Duritatea apei se exprimă în grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO/l (grade germane) sau la 10 mg CaCO<sub>3</sub>/l (grade franceze).

Duritatea temporară este constituită din bicarbonații de calciu și magneziu, care la fierbere trec în carbonați, precipitând:



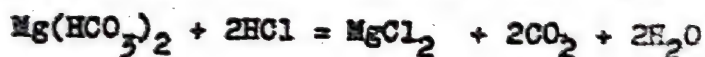
Celelalte săruri de calciu și magneziu (cloruri, sulfati etc.) constituie duritatea permanentă.

Totalitatea sărurilor de calciu și magneziu, respectiv suma durității temporare și a durității permanente, constituie duritatea totală a apei.

#### Determinarea durității temporare.

Duritatea datorită bicarbonaților alcalino-pământoși se determină prin titrare cu soluție titrată de acid clorhidric.

La loc reacțiile:



Ca indicator se folosește metileranjul.

#### Modul de lucru.

Se măsoară cu o pipetă 100 ml din apa de analizat, într-un flacon conic de 300 ml, se introduce 1-2 picături soluție 0,1 % metileranj și se titrează cu o soluție 0,1 N de acid clorhidric până la virajul indicatorului în portocaliu. Se fierbe apoi 2-3 minute, se răcește și, dacă culoarea soluției a redevenit galbenă, se titrează în continuare până la portocaliu.

Calculul durității temporare.

Duritatea temporară în mg CaO la litru de apă analizată se calculează cu relația:

$$\text{mg CaO/l} = \frac{n \cdot T \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 28,04}{36,461 \cdot V}$$

în care:

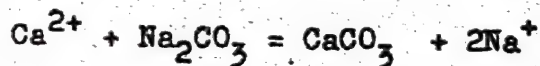
V = volumul de apă de analizat luat pentru o determinare (ml).

n = volumul de soluție titrată de HCl folosit la titrare (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

Determinarea durității totale.

Duritatea totală se determină printr-o metodă indirectă. După ce apa de analizat a fost titrată cu soluție de acid clorhidric în prezență de metiloranj și fiartă 2-3 minute pentru eliminarea CO<sub>2</sub>, din soluția obținută se precipită ionul de Ca<sup>2+</sup> cu carbonat de sodiu și ionul Mg<sup>2+</sup> cu hidroxid de sodiu, după reacțiile:



Pentru precipitare se folosește o soluție 0,1 N de NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, așa numita leșie, care e 0,025 N în NaOH și 0,075 N în Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și care conține deci 4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidru și 1 g NaOH într-un litru. Alcalinitatea totală a leșiei se determină prin titrare cu o soluție titrată de acid clorhidric, folosind metiloranjul ca indicator și se exprimă în mg CaO la mililitrul de soluție.

Leșia se adaugă în exces și apoi se titrează cu soluție de acid clorhidric, folosind metiloranjul ca indicator.

Modul de lucru.

Prepararea soluției de leșie. Se cântăresc la balanța



tehnică 4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidru și 1 g NaOH și se dizolvă în aproximativ 1 litru de apă distilată. Soluția obținută se omogenizează.

Într-un flacon conic de 300 ml se măsoară cu o pipetă 25 ml din soluția de leșie, se diluează la aproximativ 50 ml, se adaugă 1-2 picături de metiloranj și se titrează cu soluție 0,1 N de HCl până la virajul indicatorului în portocaliu. Se fierbe 2-3 minute, se răcește și, dacă culoarea a redevenit galbenă, se continuă titrarea cu soluție de acid clorhidric până la portocaliu.

Titrul soluției de leșie în mg CaO/ml se calculează cu relația:

$$T_1 = \frac{n \cdot T \cdot 28,04 \cdot 1000}{n_1 \cdot 36,461} \text{ mg CaO/ml.}$$

în care:

$n$  = volumul de soluție de HCl utilizat la titrare (ml).

$T$  = titrul soluției de acid clorhidric (g/ml).

$n_1$  = volumul de leșie titrat (ml).

Determinarea durității totale. Soluția rezultată de la determinarea durității temporare (titrată până la portocaliu față de metiloranj) se fierbe din nou 2-3 minute pentru eliminarea  $\text{CO}_2$  rezultat în urma titrării. Se lasă să se răcească puțin, apoi se tratează cu 25 ml leșie, se încălzește la 70-80°C timp de 4-5 minute și după răcire se aduce într-un flacon cotelat de 250 ml. Se completează la semn cu apă distilată și se omogenizează. Soluția obținută se filtrează printr-un filtru uscat, într-un pahar uscat, înlăturându-se primii 5-10 ml filtrat. Din filtrat se măsoară cu o pipetă 100 ml într-un flacon conic și se titrează excesul de leșie ca la determinarea titrului acesteia.

### Calculul durității totale

Duritatea totală se calculează cu relația;

$$D = (n_1 T_1 - \frac{n_2 T_2 \cdot 28,04 \cdot V_1 \cdot 1000}{36,461 \cdot V_2}) \cdot \frac{1000}{n_3} \text{ mgCaO/l.}$$

în care:

$n_1$  = volumul de leșie introdus pentru precipitarea  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  (ml).

$T_1$  = titrul leșiei în mg CaO/ml.

$n_2$  = volumul de soluție de HCl utilizat pentru titrarea excesului de leșie (ml).

$T_2$  = titrul soluției de HCl în g HCl/ml.

$V_1$  = volumul flaconului cotate în care s-a adus apa, după precipitare (ml).

$V_2$  = volumul de soluție în care s-a titrat excesul de leșie (ml).

$n_3$  = volumul de apă luat în lucru, înainte de precipitare (ml).

### Observații.

Duritatea totală a apei se mai poate determina prin titrarea ionilor  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  cu complexon III sau cu soluție de săpun.

Duritatea permanentă a apei se calculează prin diferență între duritatea totală și duritatea temporară.

În calculele de mai sus, duritatea s-a exprimat în mgCaO într-un litru de apă. Se vede ușor că pentru a o exprima în grade germane, rezultatele trebuie împărțite prin 10.

Pentru a exprima duritatea în grade franceze, în relațiile de calcul de mai sus, în loc de 28,04 (echivalentul gram al CaO) se pune 50,04 (echivalentul gram al  $\text{CaCO}_3$ ) și rezultatul se împarte prin 10.



### Calculul durității totale

Duritatea totală se calculează cu relația;

$$D = (n_1 T_1 - \frac{n_2 T_2 \cdot 28,04 \cdot V_1 \cdot 1000}{36,461 \cdot V_2}) \cdot \frac{1000}{n_3} \text{ mgCaO/l.}$$

în care:

$n_1$  = volumul de leșie introdus pentru precipitarea  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  (ml).

$T_1$  = titrul leșiei în mg CaO/ml.

$n_2$  = volumul de soluție de HCl utilizat pentru titrarea excesului de leșie (ml).

$T_2$  = titrul soluției de HCl în g HCl/ml.

$V_1$  = volumul flaconului cotat în care s-a adus apa, după precipitare (ml).

$V_2$  = volumul de soluție în care s-a titrat excesul de leșie (ml).

$n_3$  = volumul de apă luat în lucru, înainte de precipitare (ml).

### Observații.

Duritatea totală a apei se mai poate determina prin titrarea ionilor  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  cu complexon III sau cu soluție de săpun.

Duritatea permanentă a apei se calculează prin diferență între duritatea totală și duritatea temporară.

În calculele de mai sus, duritatea s-a exprimat în mgCaO într-un litru de apă. Se vede ușor că pentru a o exprima în grade germane, rezultatele trebuie împărțite prin 10.

Pentru a exprima duritatea în grade franceze, în relațiile de calcul de mai sus, în loc de 28,04 (echivalentul gram al CaO) se pune 50,04 (echivalentul gram al  $\text{CaCO}_3$ ) și rezultatul se împarte prin 10.

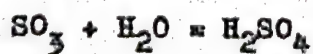
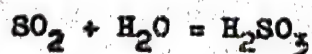
Pentru a transforma gradele germane în grade franceze, rezultatul se amplifică cu raportul  $\frac{50,04}{28,04} = 1,785$ .

Pentru a transforma gradele franceze în grade germane, rezultatul se amplifică cu raportul  $\frac{28,04}{50,04} = 0,5603$ .

### 2.13. Determinarea acidului sulfuros și a acidului sulfuric din amestecul lor

Această problemă se pune la fabricarea acidului sulfuric prin metoda de contact. După reactorul de conversie, se determină conținutul de bioxid și trioxid de sulf din gaze (exprimat în procente volumetrice sau în grame la litru). Pentru aceasta, bioxidul și trioxidul de sulf dintr-un volum exact măsurat de gaze, se dizolvă într-un volum determinat de apă distilată, iar în soluția obținută se dozează, prin metode volumetrice potrivite, conținutul de bioxid și trioxid de sulf, care apoi se raportează la volumul de gaz analizat.

În această lucrare se discută unele posibilități de dozare a bioxidului și trioxidului de sulf după dizolvarea lor în apă distilată. În aceste condiții, în soluție se găsește acidul sulfuros și acidul sulfuric, deoarece la dizolvarea oxizilor au loc reacțiile:



#### a) Dozarea acidului sulfuros și acidului sulfuric printr-o metodă acidimetrică.

Pentru titrarea acidimetrică trebuie ținut seama de faptul că acidul sulfuros este un acid bibazic cu  $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-2}$  și  $K_2 = 6,24 \cdot 10^{-8}$ .

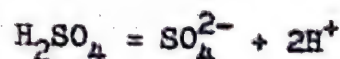
Aceasta înseamnă că în soluție el se găsește disociat



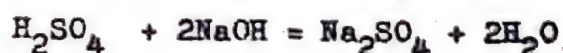
numai pînă la ionul  $\text{HSO}_3^-$  :



În același timp, acidul sulfuric este un acid bibazic cu  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , deci în soluție se găsește disociat practic complet:



La titrare cu soluția de hidroxid alcalin, se neutralizează întîi ionii  $\text{H}^+$  proveniți din disocierea acidului sulfuros pînă la prima treaptă de disociere și ionii  $\text{H}^+$  proveniți din disocierea acidului sulfuric. Se poate considera că au loc următoarele reacții de neutralizare:



Se obține astfel primul punct de echivalență, la care concentrația ionilor de  $\text{H}^+$  și respectiv pH-ul se calculează după relația cunoscută de la titrarea acizilor polivalenți:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-2} \cdot 6,24 \cdot 10^{-8}} = 3,28 \cdot 10^{-5}$$

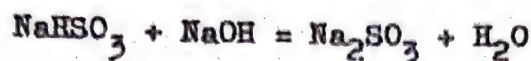
$$\text{pH} = 4,48.$$

Pentru a sesiza acest punct de echivalență, se poate folosi ca indicator fie metiloranjul, pînă la schimbarea culorii soluției în galben, fie verdele de bromcrezol (intervalul de viraj 4,0-5,9; culoare de aciditate galben, culoarea de basicitate albastru) pînă la schimbarea culorii soluției din galben în verde.

Titrarea pînă la acest punct este destul de precisă deoarece:

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4; \quad \frac{1,72 \cdot 10^{-2}}{6,24 \cdot 10^{-8}} \approx 2,75 \cdot 10^5$$

Dacă soluția se titrează mai departe cu hidroxid alcalin, are loc neutralizarea ionului  $\text{HSO}_3^-$  până la sulfat neutru. Se poate considera că are loc reacția:



obținându-se al doilea punct de echivalență, la care concentrația ionilor de  $\text{H}^+$  și respectiv pH-ul se calculează cu relația cunoscută de la titrarea acizilor slabi monovalenți, cu baze tari:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_2}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,24 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,12 \cdot 10^{-10} \text{ și}$$

$$\text{pH} = 9,95$$

Pentru a pune în evidență acest punct de echivalență se poate folosi ca indicator timolftaleina (interval de viraj 9,4-10,6; culoare de aciditate, incolor, culoare de bazicitate, albastră) până la colorarea soluției în albastru deschis, folosind o soluție de comparație (0,05 N în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și în  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

Este evident că volumul soluției de hidroxid folosit pentru titrarea sulfitului acid până la sulfat neutru, este egal cu volumul necesar pentru titrarea acidului sulfuros până la sulfat acid. Dacă la titrarea până la primul punct de echivalență se folosește  $n_1$  ml soluție de hidroxid (se titrează tot acidul sulfuric și acidul sulfuros până la sulfat acid), iar până la cel de al doilea punct  $n_2$  ml (se titrează tot acidul sulfuric și acidul sulfuros până la sulfat neutru), atunci pentru titrarea numai a acidului sulfuros sînt necesari  $2(n_2 - n_1)$  ml soluție de hidroxid, iar pentru titrarea acidului sulfuric,  $(2n_1 - n_2)$  ml soluție de hidroxid.

#### Modul de lucru.

Din soluția amestecului celor doi acizi se măsoară cu o biuretă sau cu o pipetă (mai puțin recomandabil, soluția fiind



corosivă, iritantă) un astfel de volum încât să se titreze cu 20-25 ml soluție de hidroxid de sodiu titrată, aproximativ 0,1 N.

Se adaugă 1-2 picături soluție de metiloranj și se titrează cu soluția de hidroxid până la schimbarea culorii soluției în galben. Într-o a doua probă, cu același volum ca prima, se introduce 2-3 picături timolftaleină și se titrează cu soluția de hidroxid până la culoarea albastră față de proba de comparație.

Calculul rezultatelor determinării.

Conținutul de bioxid de sulf și de trioxid de sulf, în grame la litrul de soluție de analizat, se calculează cu relațiile:

$$SO_2 \text{ (g/l)} = \frac{2(n_2 - n_1) T \cdot 32,04 \cdot 1000}{39,997 \cdot n}$$

$$SO_3 \text{ (g/l)} = \frac{(2 n_1 - n_2) T \cdot 40,04 \cdot 1000}{39,997 \cdot n}$$

în care:

$n$  = volumul de soluție de analizat măsurat pentru o titrare (ml).

$T$  = titrul soluției de hidroxid (g/ml).

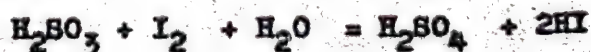
$n_1$  = volumul de soluție de hidroxid folosit la titrarea în prezența metiloranului (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de hidroxid folosit la titrarea în prezența timolftaleinei (ml).

b) Dozarea acidului sulfuros și a acidului sulfuric

printr-o metodă acidimetrică-iodometrică

Acidul sulfuros poate fi determinat printr-o metodă bazată pe oxidarea lui la acid sulfuric utilizând ca oxidant o soluție de iod titrată.



Viteza acestei reacții fiind mică, mai ales când concentrațiile reactanților devin mici în urma titrării, este preferabilă o metodă indirectă, prin care soluția cu acid sulfuros se tratează cu un exces de soluție de iod, apoi excesul de iod se titrează cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu:



Acidul sulfuros împreună cu acidul sulfuric se determină pe o altă probă prin titrarea cu hidroxid alcalin fie pînă la primul punct de echivalență, fie pînă la cel de al doilea punct de echivalență (vezi metoda a).

#### Modul de lucru.

O probă de soluție conținînd cei doi acizi se titrează cu soluția titrată de hidroxid alcalin (NaOH) prin una din variantele indicate la metoda a (vezi mai sus).

O altă probă, cu același volum, se introduce în 40-50 ml soluție titrată, exact măsurată, de iod. Se titrează soluția obținută, cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu pînă la culoare galben deschis, se introduce 1-2 ml soluție 1% amidon și se titrează în continuare pînă la decolorare.

#### Calculul rezultatelor determinării.

Propunem ca relațiile de calcul pentru conținutul de bi-rid de sulf și de trioxid de sulf prin această metodă să fie deduse de studenți.

Observație. Cunoșcînd volumul de gaz luat în lucru și volumul de soluție de acid sulfuric și acid sulfuros obținut, cu datele obținute prin oricare din cele două metode descrise, se poate calcula procentul volumetric de  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  din gazul analizat.



#### IV.3. VOLUMETRIA PRIN REACTII DE OXIDO-REDUCERE.

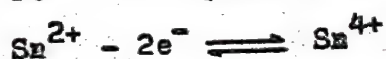
##### 3.1. Generalități.

Reacțiile de oxido-reducere (redox) sînt reacțiile care se petrec cu schimb de electroni.

Considerînd reacția:



se observă că ionul  $\text{Fe}^{3+}$  s-a transformat în ion  $\text{Fe}^{2+}$  deci a primit un electron, s-a redus, iar ionul  $\text{Sn}^{2+}$  s-a transformat în ion  $\text{Sn}^{4+}$ , deci a cedat doi electroni, s-a oxidat. Reacția aceasta poate fi considerată ca fiind rezultatul a două reacții, una de reducere a ionului  $\text{Fe}^{3+}$  și cealaltă de oxidare a ionului  $\text{Sn}^{2+}$ :



și care se desfășoară astfel încît numărul de electroni cedați de substanța reducătoare este egal cu numărul de electroni primiți de substanța oxidantă.

La o reacție redox participă întotdeauna două sisteme: un sistem oxidant și unul reducător.

Dacă în soluția unui sistem redox se introduce un electrod inert, între acesta și soluție se stabilește o diferență de potențial a cărei valoare este dată de relația lui Nernst (1889):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

în care:

$E_0$  este potențialul redox al sistemului respectiv (diferența de potențial între electrod și soluție cînd  $[\text{ox}] = [\text{red}]$  și tăria ionică a soluției este nulă);

R - constanta gazelor;

T - temperatura absolută;

n - numărul de electroni pe care îi primește forma oxidantă pentru a trece la forma redusă;

F - un faraday (96.496 coulombi);

ln - logaritm natural (baza e);

[ox] și [red] reprezintă concentrația formei oxidate și respectiv a formei reduse a sistemului.

Înlocuind în relația de mai sus valorile constantelor, trecând la logaritmi zecimali și considerând temperatura  $T = 293,16^{\circ} \text{ K}$  ( $20^{\circ} \text{ C}$ ) se obține relația:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Dacă sistemul redox este ireversibil, în expresia potențialului, în locul concentrației formei care nu participă la reacție se pune valoarea 1.

Pentru sistemele redox la care participă și ioni de  $\text{H}^+$ , în expresia potențialului intră și concentrația acestora. De exemplu pentru sistemul  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , avem:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{H}^+]^8}$$

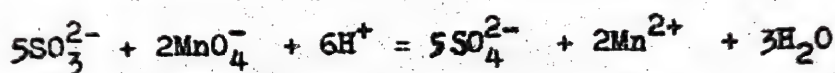
Se poate observa că, păstrând celelalte mărimi constante, potențialul unui sistem, deci și potențialul normal redox, depinde mult de concentrația ionilor de  $\text{H}^+$ , deci de pH-ul soluției. Valearea potențialului sistemului precum și a potențialului redox normal, în condițiile concrete de lucru se numește potențial aparent, respectiv potențial normal aparent și depinde de valoarea pH-ului soluției, de prezența altor electroliți, precum și de concentrațiile efective ale celor două forme ale sistemului.



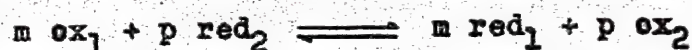
Potențialele redox normale date în diverse tabele sînt de fapt potențialele normale aparente, deoarece ele au fost determinate în diferite condiții concrete de lucru (indicate de obicei în tabele) și nu la tăria ionică nulă sau la  $pH=0$ .

Este evident că, oricît un sistem redox are un potențial redox normal mai mare, sistemul respectiv este mai oxidant și invers.

În general reacțiile redox sînt reacții reversibile, cu excepția arderilor și a reacției de oxidare a sulfitilor la sulfați ou permanganat:



Considerînd o reacție redox generală de forma:



la care cele două sisteme participante sînt:



atunci constanta de echilibru a reacției este:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p} \quad \text{și este dată de relația:}$$

$$K = 10^{\frac{mp (E_{01} - E_{02})}{0,058}}$$

în care  $m \cdot p$  este numărul total de electroni schimbați în cursul reacției redox.

În cazul unei reacții redox de forma:



la care cele două sisteme sînt:





atunci constanta de echilibru a reacției este:

$$K = 10^{\frac{n (E_{o1} - E_{o2})}{0,058}}$$

deoarece numărul total de electroni schimbați este  $n$  și nu  $\frac{n}{2}$ , cum ar putea rezulta din particularizarea relației precedente.

Se vede deci că valoarea constantei de echilibru este cu atât mai mare, deci echilibrul este cu atât mai deplasat spre dreapta, cu cât diferența între potențialele normale redox ale celor două sisteme este mai mare și cu cât numărul de electroni care se schimbă este de asemenea mai mare.

Pentru ca o reacție redox să poată fi utilizată în volumetrie, este necesar ca ea să fie o reacție practic totală, să se desfășoare cu o viteză suficient de mare și să se poată ușor sesiza momentul echivalenței.

Prima condiție este îndeplinită dacă cele două sisteme participante la reacția redox au potențialele normale redox, în condițiile de desfășurare a reacției, cât mai diferite. În cazul în care potențialele normale redox sînt apropiate ca valoare trebuie ca cel puțin unul dintre ele să fie modificat astfel încît diferența dintre ele să devină mai mare. Modificarea potențialelor redox poate avea loc sub influența următorilor factori: precipitarea, formarea de complecși și variația pH-ului.

Astfel, datorită precipitării poate avea loc reacția:



deși potențialul normal redox ( $E_o$ ) al sistemului  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  este de 0,17 V, iar potențialul normal redox al sistemului  $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2e^-$  este de 0,54 V. Stiind că sistemul cu potențial normal redox mai mare are rol de oxidant iar



sistemul cu potențial normal redox mai mic are rol de reducător, reacția de mai sus ar trebui să se desfășoare invers și anume: iodul elementar ar trebui să oxideze  $\text{Cu}^+$  la  $\text{Cu}^{2+}$ , el însuși reducându-se la  $\text{I}^-$ .

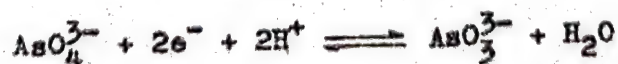
Datorită precipitării ionului  $\text{Cu}^+$  sub formă de  $\text{CuI}$ , potențialul redox al sistemului  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  crește la valoarea 0,67 V, mai mare decât potențialul normal redox al celuilalt sistem participant la reacție și reacția are loc în sensul reducerii  $\text{Cu}^{2+}$  la  $\text{Cu}^+$  și al oxidării  $\text{I}^-$  la  $\text{I}_2$ .

După un mecanism asemănător, acționează formarea de complecși asupra valorii potențialului. Astfel, dacă reacția între ionul  $\text{Co}^{2+}$  și albastrul de metilen nu are loc, la introducerea de KCN (singură nu decolorează albastrul de metilen) soluția de albastru de metilen se decolorează, datorită formării complexilor  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  și  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ , sistemul acesta având  $E_0 = -0,76$  V față de sistemul  $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$  cu  $E_0 = 1,84$  V.

PH-ul influențează potențialul redox al sistemelor la care forma oxidată are oxigen în moleculă și prin reducere trece într-o formă mai săracă în oxigen sau chiar fără oxigen.

Odată cu schimbul de electroni are loc și eliminarea oxigenului sub formă de molecule de apă, la reacție luând parte și ioni de  $\text{H}^+$ .

Considerînd sistemul:



pentru care:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

se observă că potențialul acestui sistem depinde de concentra-

ția ionilor  $H^+$ , deci de valcarea pH-ului soluției și anume, odată cu micșorarea pH-ului (creșterea concentrației ionilor  $H^+$ ) are loc creșterea potențialului (sistemul devine mai oxidant), iar odată cu creșterea valorii pH-ului potențialul sistemului se micșorează (sistemul devine mai reducător).

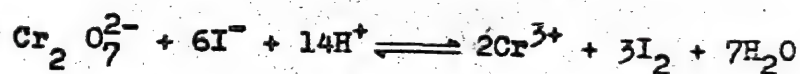
Așa se explică de ce reacția:



are loc în sens direct (de la stînga la dreapta) la  $pH < 4,5$  și în sens invers (de la dreapta la stînga) la  $pH > 4,5$ .

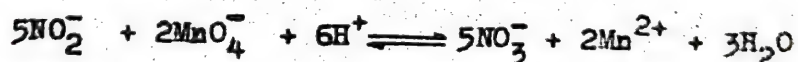
Pentru mărirea vitezei reacțiilor redox, ca de altfel și a celorlalte reacții chimice, se poate recurge la mărirea concentrației componentelor, la ridicarea temperaturii sau la folosirea catalizatorilor.

Reacția:



decurge cu o viteză foarte mică în soluții diluate ale componentelor, în timp ce în soluții concentrate are loc practic total în 5-15 minute.

Pentru mărirea vitezei reacției:



soluția de  $KMnO_4$  acidulată se încălzește la aproximativ  $40^\circ C$ .

Reacția:



are loc cu viteză mică la rece, dar este catalizată de ioni  $Mn^{2+}$ . Pentru a se desfășura cu viteză mare, soluția de acid oxalic se încălzește la  $70-80^\circ C$  și, odată amorsată, reacția are loc cu viteză mare, chiar dacă între timp soluția se răcește, datorită ionilor  $Mn^{2+}$  care rezultă din reacție și care au rol de catalizator.

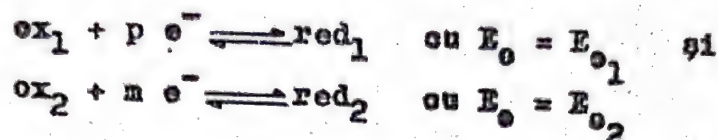


### 3.2. Curbe de titrare în volumetria prin reacții redox.

Să considerăm o reacție redox generală, de forma:



în care sistemele redox sînt:



Pînă la punctul de echivalență potențialul se calculează cu relația lui Nernst aplicată la sistemul care se titrează, iar după punctul de echivalență, potențialul se calculează cu relația lui Nernst aplicată la sistemul cu care se face titrarea.

Dacă se titrează  $\text{red}_2$  cu o soluție de  $\text{ox}_1$  (titrarea unui reducător cu o soluție de oxidant), atunci, pînă la punctul de echivalență, potențialul este dat de relația:

$$E = E_{02} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} \quad (1)$$

în care  $[\text{ox}_2]$  este concentrația oxidantului format în timpul titrării (se poate lua egală cu gradul de avansare a titrării), iar  $[\text{red}_2]$  este concentrația reducătorului rămas netitrat (diferența între 100 și gradul de avansare a titrării).

Astfel, pentru 99,9%  $\text{red}_2$  titrat:

$$E_{99,9\%} = E_{02} + \frac{0,058}{n} \log \left| \frac{99,9}{0,1} \right| \approx E_{02} + \frac{0,174}{n}$$

De exemplu, la titrarea ionului  $\text{Fe}^{2+}$  în soluție 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu soluția unui oxidant:

$$E_{99,9\%} = 0,78 + 0,174 = 0,954 \text{ V.}$$

După punctul de echivalență, potențialul se calculează cu relația:

$$E = E_{o_1} + \frac{0,058}{p} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} \quad (2)$$

în care  $[ox_1]$  este concentrația excesului de oxidant (diferența între gradul de avansare a titrării și 100) iar  $[red_1]$  este concentrația reducătorului format în timpul titrării (egală cu 100). Astfel, pentru gradul de avansare a titrării de 100,1%, excesul de oxidant este de 0,1%, iar concentrația reducătorului de 100%. Atunci:

$$E_{100,1\%} = E_{o_1} + \frac{0,058}{p} \cdot \log \frac{0,1}{100} = E_{o_1} - \frac{0,174}{p}$$

Dacă în exemplul luat mai sus, titrarea se efectuează cu o soluție de ion  $MnO_4^-$ , potențialul este:

$$E_{100,1\%} = 1,50 - \frac{0,174}{5} \approx 1,465 \text{ V.}$$

Variația de potențial (saltul de potențial)  $\Delta E$ , între două puncte de pe curba de titrare situate la  $\pm 0,1\%$  față de punctul de echivalență este:

$$\Delta E = (E_{o_1} - E_{o_2}) - 0,174 \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{p} \right) \text{ V.}$$

În exemplul de mai sus  $\Delta E$  este de 0,511 V.

Se poate observa că saltul de potențial este cu atât mai mare cu cât diferența între potențialele redox normale ale celor două sisteme participante la titrare este mai mare și cu cât numărul de electroni schimbați este mai mare.

În mod asemănător cu cel prezentat mai sus se pot calcula potențialele în orice punct al titrării, înainte și după punctul de echivalență și eventual se poate trasa curba de titrare.

Cu totul analog se calculează potențialele înainte și după punctul de echivalență la titrarea unui oxidant cu solu-



ția unui redoxant.

Relația pentru calculul potențialului la echivalență se obține plecând de la relațiile (1) și (2). Se ține cont că, fie cu relația (1) fie cu relația (2) valoarea potențialului este aceeași. Se amplifică relația (1) cu  $m$  și relația (2) cu  $p$ , se adună membru cu membru relațiile obținute și se restrânge logaritmul:

$$mE = mE_{o_2} + 0,058 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

$$pE = pE_{o_1} + 0,058 \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$mE + pE = (m+p)E = mE_{o_2} + pE_{o_1} + 0,058 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} \cdot \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

Dar la echivalență:

$$p \cdot [ox_1] = m \cdot [red_2] \quad \text{și}$$

$$p \cdot [red_1] = m \cdot [ox_2]$$

Împărțind membru cu membru aceste două egalități obținem:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]} \quad \text{sau}$$

$$[ox_1] \cdot [ox_2] = [red_1] \cdot [red_2]$$

Comparând acest rezultat cu fracția de sub logaritm din relația de mai sus, se observă că numărătorul este egal cu numitorul, deci fracția are valoarea 1, iar logaritmul ei are valoarea zero. Se poate scrie deci:

$$(m + p)E = pE_{o_1} + mE_{o_2}$$

Rezultă pentru potențialul la echivalență relația:

$$E = \frac{pE_{o_1} + mE_{o_2}}{m + p}$$

în care  $p$  este numărul de electroni schimbați în sistemul cu potențialul redox normal  $E_{o1}$  iar  $m$ , numărul de electroni schimbați în sistemul cu potențialul normal  $E_{o2}$ .

De exemplu dacă considerăm sistemele:



potențialul de echivalență la titrarea ionului  $\text{Fe}^{2+}$  cu soluția ionului  $\text{MnO}_4^-$ , în soluție 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , este:

$$E = \frac{5 \cdot 1,5 + 1 \cdot 0,78}{5 + 1} = 1,380 \text{ V}$$

Forma curbei de titrare este prezentată în fig.18, (p. 98 ) curba plină.

### 3.3. Indicatori redox. Alegerea indicatorilor.

Indicatorii redox sînt substanțe care își modifică proprietățile în funcție de potențialul soluției, permițînd să se observe sfîrșitul unei titrări redox. Ei trebuie să îndeplinească următoarele condiții, care sînt valabile pentru orice indicator, nu numai pentru indicatorii redox:

- să funcționeze cu viteză mare;
- să fie reversibili;
- să fie suficient de sensibili, pentru a fi folosiți în cantități cît mai mici.

Indicatorii redox de culoare sînt substanțe organice care în forma oxidată au culoare diferită de a formei reduse. Funcționarea unui astfel de indicator se poate reprezenta astfel:



Expresia potențialului pentru acest sistem este:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{\text{I}_{\text{ox}}}{\text{I}_{\text{red}}}$$



în care  $E_0$  este potențialul redox normal al indicatorului.

Deoarece schimbarea de culoare poate fi sesizată atunci când există condiția:

$$\frac{10}{90} < \frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{red}}} < \frac{90}{10},$$

rezultă că intervalul de viraj al indicatorului este:

$$E_0 \pm \frac{0.058}{n}$$

iar mărimea acestui interval este  $2 \cdot \frac{0.058}{n} = \frac{0.116}{n}$  V.

Indicatorii redox reactivi ai ionilor sînt combinații complexe dintre un reactiv organic și un ion de metal. Ionul metalic din complex poate fi în forma oxidată sau în forma redusă și, în funcție de aceasta, indicatorul are o culoare sau alta. Reactivul organic poate forma complex fie numai cu unul din ionii metalului, cu forma redusă sau cu cea oxidată, fie cu ambele forme.

Soluția de amidon poate fi considerată ca un indicator de acest tip. Cu iod elementar formează un compus de includere colorat intens în albastru, dar cu ionul  $I^-$  nu formează un astfel de compus. Intervalul de viraj al amidonului este 0,56-0,90 V.

Indicatorii redox turbidimetrici sînt în general substanțe anorganice care se reduc, la un anumit potențial, pînă la forma elementară, care produce o tulburare a soluției. Astfel de indicatori sînt: tetroxidul de osmiu ( $OsO_4$ ), clorura aurie ( $AuCl_3$ ), acidul selenios ( $H_2SeO_3$ ) etc.

Indicatori redox fluorescenți sînt substanțe care, în funcție de potențialul soluției, își schimbă fluorescența în lumină ultravioletă. Dintre acești indicatori cităm: fluoresceina și  $\alpha$ -naftoflavona utilizate în bromometrie, bromo-

tometrie etc.

Alegerea indicatorilor. În titrările redox, indicatorul se alege astfel încât să-și schimbe culoarea în momentul echivalenței. Dacă acest lucru nu este posibil, se poate alege un indicator care să aibă intervalul de viraj cuprins în saltul de potențial din jurul punctului de echivalență. De aceea este necesar să se cunoască nu numai potențialul la echivalență dar și valorile potențialului înainte și după punctul de echivalență pentru anumite grade de avansare a titrării ( $\pm 0,1\%$ ,  $1\%$  etc.).

### 3.4. Clasificarea metodelor volumetrice prin reacții redox

După natura reactivului folosit, volumetria prin reacții redox cuprinde următoarele părți:

Permanganometria, folosește  $\text{KMnO}_4$  și va fi tratată mai departe.

Bicromatometria, folosește ca reactiv  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  cu care se pot doza prin metode directe sau indirecte:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Mo(V)}$ , tiureea și derivații ei, hidrechinona, alcoolul etilic etc.

Bromatometria folosește ca reactiv  $\text{KBrO}_3$  cu care se pot doza:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , hidrazina și derivații ei etc.

Iodatometria, folosește ca reactiv  $\text{KIO}_3$  cu care se pot doza:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , hidrazina și derivații ei, glioxalul,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{SCN}^-$  etc.

Vanadometria, folosește ca reactiv  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  cu care se pot doza:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{U(IV)}$ ,  $\text{Mo(V)}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ , hidrazina, glicerina, hidrechinona etc.

Cerimetria, folosește ca reactiv ionul  $\text{Ce}^{4+}$  cu care se



pot doza:  $\text{Fe}^{2+}$ , azotiții,  $\text{As}^{3+}$ , acidul oxalic,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ , unele zaharuri, hidrazina, hidrochinona etc.

Iodometria, folosește ca reactiv  $\text{I}_2$  și  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  și va fi tratată mai departe.

Titanometria, folosește ca reactiv  $\text{TiCl}_3$  cu care se pot doza:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , nitro, nitrozo- și diazoderivații, chinonele, coloranții chinoidici etc.

Se mai folosesc ca reactivi în volumetria prin reacții redox:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , hidrazina, hidrochinona, amestecul de bromat și bromură etc.

### 3.5. PERMANGANOMETRIA

Folosind permanganatul ca reactiv se pot doza:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , acidul oxalic și oxalații,  $\text{Ca}^{2+}$ , apa oxigenată, arseniții,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , azotiții, unele zaharuri, V tetravalent, U tetravalent, Mo pentavalent, tiocianații,  $\text{MnO}_2$ , clorații, cromatii și bicromatii etc.

Pentru indicarea sfârșitului titrării se folosește auto-indicarea: la concentrații mai mari de 0,05 N, un mic exces de  $\text{KMnO}_4$  colorează soluția titrată în roz. În cazul soluțiilor de  $\text{KMnO}_4$  mai diluate decât 0,05 N, autoindicarea nu mai este suficient de sensibilă și atunci se folosesc indicatori redox ca acidul difenilaminsulfonic, erio-glaurina, albastru-xilen VS, feroina etc.

### 3.6. PREPARAREA ȘI TITRAREA SOLUȚIEI 0,1 N DE $\text{KMnO}_4$

Soluția de  $\text{KMnO}_4$  titrată se folosește în analiza volumetrică pentru dozarea unor reducători și oxidanți (vezi C. Lăteanu Chimie analitică cantitativă, ed.V. 1969, p.333-347).

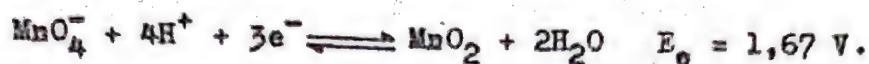
Permanganatul de potasiu este oxidant atît în soluție

acidă oit și în soluție neutră sau alcalină. Puterea oxidantă a  $\text{KMnO}_4$  scade mult odată cu creșterea pH-ului.

În mediu acid permanganatul acționează în modul următor:



În mediu slab acid:



În mediu alcalin:



Potențialul permanganatului în primele două cazuri este mai mare decât al oxigenului ( $E_0 = 1,0 \text{ V}$ ) și de aceea poate avea loc reacția:



Reacția are loc cu viteză foarte mică și este accelerată odată cu creșterea acidității sau alcalinității, cu ridicarea temperaturii, prezența luminii, a  $\text{MnO}_2$ , a  $\text{Mn}^{2+}$ , a prafului etc.

Din acest motiv nu se poate prepara direct o soluție exact 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$ , deși acesta se găsește suficient de pur. Se prepară o soluție de normalitate aproximativă a cărei titru se stabilește apoi cu o substanță titrimetrică potrivită.

Stabilitatea soluțiilor de permanganat este maximă în soluție neutră, la întuneric și la temperatura obișnuită. De aceea, soluțiile de  $\text{KMnO}_4$  se păstrează în sticle brune cu dop de sticlă.

#### Prepararea soluției 0,1 N de $\text{KMnO}_4$ .

În mediu acid (pH = 0), echivalentul gram al permanganatului de potasiu este  $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,038}{5} = 31,607 \text{ g}.$

Pentru o soluție 0,1 N de permanganat de potasiu se cântăresc la balanța tehnică 3,2 g din acesta, se dizolvă într-un litru de apă și se menține o oră pe baia de apă la fierbere. După răcire se filtrează printr-o placă de sticlă poroasă sau



printr-un strat de asbest.

Se poate lucra și la temperatura obișnuită, dacă soluția obținută după dizolvarea în apă a substanței solide se lasă 7-8 zile la întuneric, după care se filtrează în același mod.

Scopul filtrării este de a îndepărta  $\text{MnO}_2$  format din cauza substanțelor reducătoare (grăsime pe pereții vaselor, substanțe organice din apă etc.).

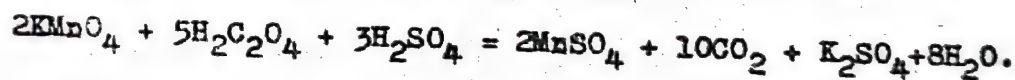
#### Titrarea soluției de $\text{KMnO}_4$ (aproximativ 0,1 N).

Pentru stabilirea concentrației unei soluții de permanganat se pot folosi diferite substanțe titrimetrice:

- acidul oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sare Mohr  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , trioxid de arsen  $\text{As}_2\text{O}_3$  etc.

În laborator se folosește de obicei acidul oxalic ce se poate obține din comerț cu o puritate suficientă pentru scopuri analitice.

Metoda se bazează pe oxidarea ionului  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  cu  $\text{KMnO}_4$  în mediu acid ( $\text{pH} = 0$ ).



În această reacție,

sistemul oxidant:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $E_0 = 1,50 \text{ V}$ )

sistemul reducător:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  ( $E_0 = -0,50 \text{ V}$ ).

La rece reacția se petrece cu viteză mică și este catalizată de către ionul  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### Modul de lucru.

Soluția de acid oxalic cu un volum de 30-50 ml și conținând 0,2-0,3 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se tratează cu 10-15 ml soluție de acid sulfuric 4 N, astfel ca normalitatea soluției după acidulare să fie 1 N, se încălzește la 75-80°C și se titrează cu soluția de  $\text{KMnO}_4$  introdusă cu picătura și agitând după fiecare

picătură pînă la decolorarea completă a soluției. Cînd viteza de decolorare a soluției crește suficient, titrarea se conduce în mod obișnuit pînă cînd soluția rămîne colorată în roz slab (cel mult o picătură în exces).

Dacă în timpul titrării soluția se colorează în brun deschis (datorită formării de  $\text{MnO}_2$ ), titrarea se repetă mărind cantitatea de soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Calculul rezultatelor.

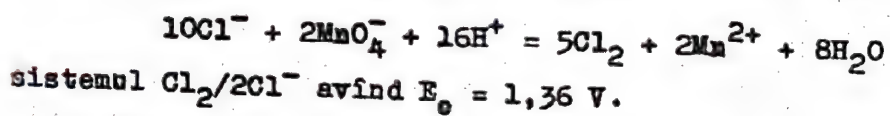
$$T = \frac{a \cdot 31,607}{n \cdot 63,033} \quad \text{în care:}$$

$T$  = titrul soluției (g/ml)

$a$  = cantitatea de acid oxalic titrată (g)

$n$  = volumul soluției de  $\text{KMnO}_4$  folosit la o titrare (ml).

Observații. Pentru acidularea soluției nu se utilizează  $\text{HCl}$ , deoarece  $\text{KMnO}_4$  acționează asupra ionilor de  $\text{Cl}^-$ ,



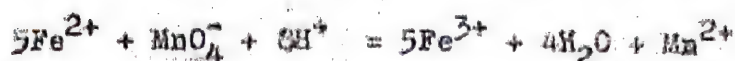
Acidul sulfuric utilizat nu trebuie să conțină substanțe reducătoare. Pentru verificare, la un volum determinat de soluție 4N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se adaugă 10 ml soluție titrată de  $\text{KMnO}_4$  și după 2-3 ore se titrează cu soluția titrată de acid oxalic. Se determină astfel conținutul de  $\text{KMnO}_4$  datorită substanțelor reducătoare din acid. La titrările la care se folosește un acid cu substanțe reducătoare, acesta se introduce în volum cunoscut și se face corecția de permanganat datorită substanțelor reducătoare eventual prezente.

### 3.7. DOZAREA PERMANGANOMETRICA A FIERULUI.

Principiul metodei.

Dozarea fierului cu permanganat în mediu acid ( $\text{pH} = 0$ ), se bazează pe următoarea reacție:





Cele două sisteme participante la reacție, sînt:



Masa echivalentă a fierului este 55,36 g.

Datorită potențialului mic al sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  față de al oxigenului ( $E_0 = 1,23 \text{ V}$  ;  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ) ionul  $\text{Fe}^{2+}$  este ușor oxidat de către oxigenul din aer și cel solvit. De aceea la prepararea și diluarea soluțiilor care conțin  $\text{Fe}^{2+}$  se folosește apă fiartă și răcită, în scopul îndepărtării oxigenului dizolvat.

Pentru determinări foarte precise se recomandă ca titrarea fierului să se facă sub curenț de  $\text{CO}_2$  sau introducînd în soluția de titrat puțin  $\text{NaHCO}_3$  care, cu acidul din soluție, degajă  $\text{CO}_2$  care protejează soluția de contactul cu oxigenul din aer.

Sărurile conținînd ionul  $\text{Fe}^{2+}$  hidrolizează. De aceea la dizolvarea substanțelor conținînd  $\text{Fe}^{2+}$  soluția se acidulează cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nu se întrebuintează  $\text{NH}_4\text{OH}$  fiind el însuși oxidant. De asemenea nu se întrebuintează  $\text{HCl}$  care poate fi oxidat de către  $\text{KMnO}_4$ .

Prezența ionului  $\text{Cl}^-$  împiedică această dozare consumînd o parte de permanganat. Cînd din sistem nu se poate înlătura ionul  $\text{Cl}^-$  se adaugă soluției o sare manganosă ( $\text{MnSO}_4$  - Zimmerman 1882) care împiedică oxidarea  $\text{Cl}^-$  de către  $\text{KMnO}_4$ .

Deoarece și  $\text{Fe}^{3+}$  rezultă în urma reacției de oxidare atînjenește sesizarea punctului de echivalență (fiind colorat în galben), el poate fi complexat de exemplu cu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  rezultînd complexul  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$  incolor sau se poate dilua soluția înainte de titrare.

Pentru dozarea fierului ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) dintr-un amestec, se titrează într-o probă ionul  $\text{Fe}^{2+}$  iar într-o altă probă se procedează la reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$ , dozându-se apoi fierul total. Prin diferență se calculează  $\text{Fe}^{3+}$ .

Reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  se poate face cu diferiți agenți reducători:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  sau cu  $\text{H}$  născînd din metale în mediu acid. Înaintea titrării  $\text{Fe}^{2+}$  excesul de reducător trebuie îndepărtat deoarece  $\text{KMnO}_4$  poate reacționa cu acesta. Dozarea permanganometrică a fierului este împiedicată de prezența tuturor substanțelor și ionilor reducători care reacționează cu permanganatul de potasiu.

Dozarea fierului este împiedicată și de  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$  și  $\text{W(VI)}$  care sînt reduși de majoritatea reactivilor folosiți pentru reducerea ionului  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$ , produsele de reducere reacționînd de asemenea cu permanganatul de potasiu.

#### Modul de lucru.

Soluția de analizat diluată la aproximativ 100 ml și conținînd atîta  $\text{Fe}^{2+}$  încît să fie titrat cu 25-40 ml soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$ , se acidulează cu 20-30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N.

Se efectuează titrarea cu o soluție de  $\text{KMnO}_4$  de titru cunoscut. Cînd toți ionii  $\text{Fe}^{2+}$  sînt oxidați, o picătură în exces de  $\text{KMnO}_4$  colorează soluția în roz slab indicînd sfîrșitul titrării.

Pentru dozarea fierului total se introduce 25 ml soluție de analizat într-un balon cu fund rotund și se tratează cu 20-30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N. Se adaugă 1-2 g zinc granulat p.a. iar pentru a evita pătrunderea aerului balonul este închis cu un dop prevăzut cu un ventil Bunsen.

Balonul se așează pe o sită și se încălzește la 50-60°C timp de 45 minute. Dacă apare o dezvoltare prea mare de hidro-



gen, încălzirea continuă dar cu o flacără mai mică. După cele aproximativ 45 minute balonul se lasă să se răcească la temperatura camerei. Soluția se filtrează apoi repede prin vată de sticlă. Balonul în care s-a efectuat reducerea se spală de 2-3 ori cu apă distilată fiartă și răcită, slab acidulată cu acid sulfuric. Apele de spălare se trec în vasul de titrare tot prin vată de sticlă. Se diluează la aproximativ 100 ml și se titrează repede cu  $\text{KMnO}_4$  de titru cunoscut până la o colorație roz slab.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de fier bivalent din substanța analizată se calculează cu relația:

$$\text{Fe}^{2+}\% = \frac{n \cdot T \cdot 55,86}{a \cdot 31,606} \cdot 100$$

în care:

$n$  = volumul de soluție de  $\text{KMnO}_4$  folosit la titrare (ml).

$T$  = titrul soluției de  $\text{KMnO}_4$  (g/ml).

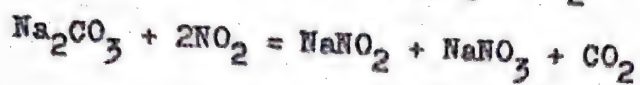
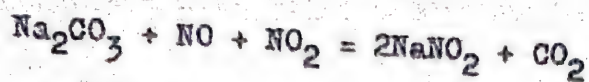
$a$  = cantitatea de substanță de analizat din soluția titrată (g).

Cu aceeași relație se calculează și conținutul procentual de fier total, dacă  $n$  reprezintă volumul de  $\text{KMnO}_4$  folosit pentru titrare, după reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$ .

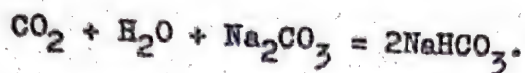
### 3.8. DOZAREA AZOTITILOR DIN LESIILE DE AZOTITI

#### SI AZOTATI, DE LA ABSORBȚIA ALCALINA

La fabricarea acidului azotic, după ce gazele nitroase sînt trecute prin turnuri de absorbție în care se formează acidul azotic, înainte de a fi evacuate în atmosferă se trec printr-o soluție de sodă, cu care oxizii de azot formează azotit de sodiu:



Dar:



Prin urmare, leșiile de azotiți și azotați pot conține:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

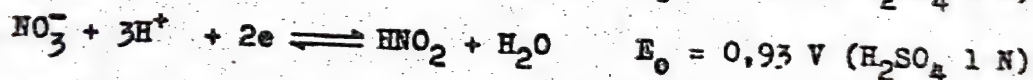
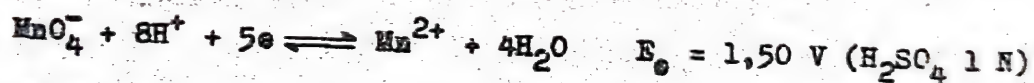
Pentru a urmări randamentul absorbției alcaline, leșiile se analizează pentru determinarea conținutului de azotit, azotat, carbonat și carbonat acid.

Mai departe se prezintă o metodă pentru determinarea conținutului de azotit.

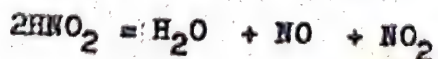
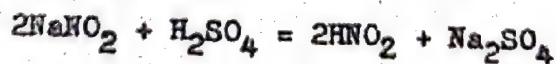
Azotitul, în mediu acid, este oxidat de către permanganatul de potasiu până la azotat, după reacția:



Sistemul redox este:



Titrare nu se poate efectua cu soluția de azotit în vasul de titrare, deoarece la acidulare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s-ar forma acid azotos care, pe de o parte ar fi oxidat parțial de către oxigen, iar pe de altă parte, fiind nestabil s-ar descompune în oxizi de azot care se pot pierde. Ar avea loc reacțiile:

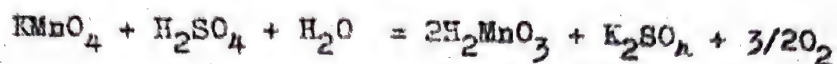


De aceea, titrarea se efectuează cu soluția de permanganat în vasul de titrare.

Viteza de oxidare a azotitului de către permanganat este mică mai ales în apropierea punctului de echivalență, când con-

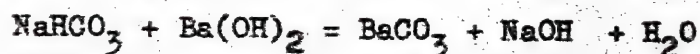
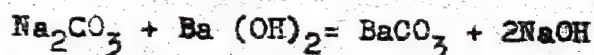


concentrația reactanților scade mult. Pentru mărirea vitezei reacției, soluția de permanganat se încălzește la aproximativ 40°C. Peste această temperatură permanganatul de potasiu se descompune, formînd acid manganos, după reacția:



Tot pentru același motiv, în apropierea punctului de echivalență soluția de azotit se introduce cu picătura, se agită soluția și se așteaptă 15-20 secunde pentru a observa momentul echivalenței.

Deoarece leșile de azotiți și azotați conțin carbonat și bicarbonat, este necesar ca aceștia să fie îndepărtați din soluție înaintea titrării. În acest scop, leșia se tratează cu clorură de bariu sau de calciu, sau cu apă de barită, cînd are loc reacția:



#### Modul de lucru.

Se tratează 5 ml soluție de analizat cu 30-50 ml apă de barită. Se încălzește soluția la fierbere și, după răcire, se filtrează într-un flacon cotat de 250 ml. Precipitatul de pe filtru se spală pînă la dispariția reacției alcaline, apele de spălare adunîndu-se în același flacon cotat. Se aduce soluția la semn și se agită bine pentru omogenizare.

Într-un flacon conic se măsoară 25 ml soluție titrată de permanganat de potasiu, se diluează la aproximativ 100 ml, se acidulează cu 10 ml soluție 20% acid sulfuric și se încălzește cu atenție la aproximativ 40°C.

Se titrează cu soluția de azotit adăugată picătură cu picătură, agitînd energic, pînă se culoarea soluției titrate

devine rez slab. Se continuă titrarea adăugând câte o picătură din soluția de azotit, agitând energic și așteptând 15-20 secunde, pînă la decolorarea soluției.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul de azotit de sodiu într-un litru de leșie analizată se calculează cu relația:

$$g \text{ NaNO}_2/l = \frac{n_1 \cdot T \cdot 34,598 \cdot V}{31,607 \cdot n_2 \cdot A} \cdot 1000$$

în care:

A = volumul de soluție de leșie luat în lucru (ml).

V = volumul de soluție de analizat preparată (ml).

$n_1$  = volumul de soluție de  $\text{KMnO}_4$  luat pentru o titrare (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de analizat utilizat la titrare (ml)

T = titrul soluției de  $\text{KMnO}_4$  (g/ml).

Observație. Titrarea soluției de azotit se poate efectua și astfel: într-un volum de soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$  (30-50 ml) se adaugă soluția de azotit, astfel încît să rămînă  $\text{KMnO}_4$  în exces; se acidulează cu 5-10 ml soluție 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se închide flaconul și după 15 minute se titrează excesul de permanganat adăugînd soluție de KI, iar iodul rezultat titrîndu-se cu tiosulfat (vezi mai departe la "Iodometrie").

Intr-o variantă a acestei metode, după 15 minute de la introducerea soluției de azotit în soluția de permanganat, se adaugă o soluție titrată 0,1 N de acid oxalic sau de oxalat de sodiu, astfel ca ionul oxalic să fie în exces, se încălzește la 70-80°C și apoi se titrează excesul cu soluție titrată de permanganat de potasiu.

### 3.9. IODOMETRIA.

În dozările iodometrice se folosește ca reactiv iodul care reacționează cu substanțele reducătoare. Se mai folosește



și tiosulfatul de sodiu care reacționează cu iodul, când se dozează acesta sau când este pus în libertate din KI la dozarea unor substanțe oxidante.

Prin metode iodometrice se pot doza: arseniții, hidrogenul sulfurat, sulfurile solubile, bioxidul de sulf și sulfii, tiosulfații, cianurile,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , hidrazina, aldehida formică, acetona,  $\text{Sn}^{2+}$ , clorul, hipocloriții, oxigenul din apă, bioxidul de mangan, persulfații, cromatii și bicromatii, sulfații,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  etc.

Sfârșitul titrării în dozările iodometrice se sesizează în diferite moduri:

Se folosesc dizolvanți ai iodului, nemiscibili cu apa, cum sînt tetraclorura de carbon, cloroformul, eterul de petrol și benzenul. Excesul de iod se dizolvă în solventul folosit colorîndu-l în violet, iar în cazul titrării iodului cu un reductător, la punctul de echivalență solventul, colorat în violet datorită iodului, se decolorează. Această metodă de indicare a punctului final al titrării se poate folosi la dozarea iodometrică a reductoarelor aflați în soluții colorate.

Ca indicator se poate folosi amidonul, care cu iodul, în prezență de iodură, formează un compus de incluziune (olatrât) intens colorat în albastru. Reacția este foarte sensibilă, putîndu-se identifica 5 mg iod într-un litru de soluție. Sensibilitatea reacției este de două ori mai mare în soluție de HCl sau de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și scade odată cu creșterea temperaturii. Datorită marii sensibilități a reacției dintre iod și amidon, titrarea iodometrică este foarte exactă, eroarea ajungînd la 1% abia la titrarea soluțiilor foarte diluate de iod ( $10^{-3}$  N). Pentru 100 ml soluție de titrat se folosesc 5 ml soluție apoasă 0,5% amidon. În soluțiile care conțin iod în cantitate mare,

soluția de amidon nu se adaugă de la început, deoarece, în acest caz pe de o parte nu ar exista indicații de apropierea sfârșitului titrării, iar pe de altă parte, în prezența unei cantități mari de iod, o parte din acesta se fixează atât de puternic de amidon, încât necesită un timp mai îndelungat pentru reducerea sa cu tiosulfat și de aceea, la o titrare mai rapidă, soluția se decolorează dar va rămâne o suspensie mai mult sau mai puțin colorată în albastru, care îngreuiază sesizarea sfârșitului titrării. În cazul titrării soluțiilor de iod cu soluția unui reducător, amidonul se introduce după ce cea mai mare parte din iod a fost titrată, deci când soluția de titrat a ajuns de culoare galben deschis. Dacă se titrează soluția unui reducător cu soluție de iod, amidonul se adaugă chiar de la începutul titrării.

Soluția de amidon se prepară astfel: se amestecă 5 g amidon cu puțină apă rece pînă ce se obține o suspensie, iar aceasta se introduce într-un litru de apă care fierbe. Se continuă fierberea pînă cînd soluția devine limpede, după care se răcește și se filtrează. Soluția de amidon se păstrează în sticle de 50-100 ml pentru a se consuma înainte de a prinde mucegai. Pentru a se conserva mai mult timp fără să mucegăiască, soluției de amidon i se adaugă puțină soluție 5% KI și se alcalinizează ușor sau i se adaugă 10 mg  $\text{HgI}_2$  (pentru un litru). Se mai poate stabiliza prin adăugarea de  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-6}$  g/l) sau cu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}$  g/l).

Că indicator se mai poate folosi și  $\alpha$ -naftoflavona (soluție alcoolică 0,2%) care cu iodul formează un compus colorat în albastru. Reacția este mai sensibilă decît cea cu amidonul și de aceea se folosește la titrarea cu soluții diluate de iod ( $10^{-3}$  N).



### 3.10. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV

#### 0,1 N DE TIOSULFAT DE SODIU

Soluția titrată de tiosulfat de sodiu se folosește în special pentru titrarea iodului în dozările iodometrice.

Sub acțiunea iodului elementar tiosulfatul se oxidează la tetrataionat, iodul reducându-se la anionul  $I^-$ , după reacția:



Sistemul oxidant este  $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$   $E_0 = 0,62$  V  
iar sistemul reducător este  $2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$   $E_0 = 0,22$  V.

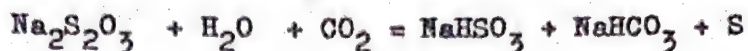
Se observă că echivalentul chimic al tiosulfatului de sodiu este egal numeric cu masa sa moleculară (248,20 pentru  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), iar al iodului este egal cu masa sa atomică: 126, 904.

#### Prepararea soluției aproximativ 0,1 N de tiosulfat de sodiu.

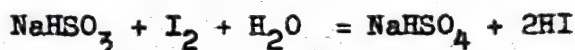
Pentru prepararea soluției de tiosulfat de sodiu se folosește sarea cristalizată cu cinci molecule de apă  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Această substanță nu este titrimetrică deoarece, pe de o parte este eflorescentă, pe de altă parte, sub acțiunea bioxidului de carbon, a oxigenului și a vaporilor de apă din atmosferă, pe suprafața cristalelor se găsește totdeauna o cantitate variabilă de sulf, sulfiți, sulfați, carbonați etc. De aceea se prepară o soluție aproximativ 0,1 N al cărei titru se determină apoi printr-o metodă potrivită.

Echivalentul gram al  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  fiind 248,20 g pentru un litru de soluție 0,1 N se cântăresc la balanța tehnică aproximativ 25 g, se aduc într-o sticlă de un litru, se dizolvă în apă distilată fiartă și răcită, se completează la un litru și se omogenizează.

Se recomandă să se folosească apa distilată proaspăt fiartă și răcită, pentru eliminarea bioxidului de carbon dizolvat, deoarece sub acțiunea  $\text{CO}_2$  are loc reacția:



Viteza acestei reacții este foarte mică și titrul soluției se schimbă continuu în primele 2-3 zile după preparare ca urmare a faptului că sulfitul acid de sodiu consumă o cantitate de iod de două ori mai mare decât tiosulfatul din care a provenit:



De aceea titrul soluției de tiosulfat se determină după 2-3 zile de la preparare.

Pentru a împiedica acțiunea bioxidului de carbon dizolvat inițial cât și a celui care pătrunde în soluție în timpul lucrului, soluției de tiosulfat i se pot adăuga 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  care, alcalinizând soluția, neutralizează bioxidul de carbon.

În aceste condiții, titrul soluției se poate determina îndată după preparare.

Dar în soluție slab alcalină ( $\text{pH} = 8-9$ ) unele tiobacterii consumă sulful din molecula tiosulfatului, micșorând titrul soluției. Pentru a preveni dezvoltarea acestor bacterii, se recomandă să se introducă 10 mg  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  sau 0,5 g  $\text{KF}$  pentru 1 litru soluție.

Dacă soluției de tiosulfat i se adaugă 1% alcool amilic, titrul ei se păstrează neschimbat luni de zile.

#### Titizarea soluției aproximativ 0,1 N de tiosulfat.

Pentru stabilirea titrului soluției de tiosulfat, se poate folosi soluția de iod preparată din iod pur. Întrucât obținerea iodului pur este o operație destul de laborioasă, iar cântărirea și aducerea cantitativă în soluție a iodului

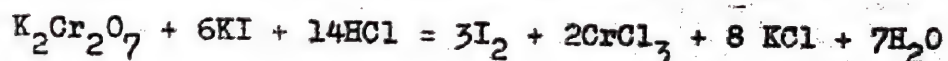


întărit presupun o experiență mai îndelungată, acest procedeu nu este larg utilizat.

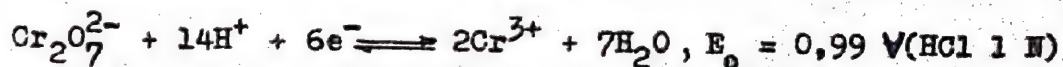
Folosirea unei soluții titrate de iod nu este recomandabilă, deoarece rezultatele titrării vor fi afectate și de erorile de determinare a titrului acestei soluții.

În mod curent, titrarea soluției de tiosulfat se efectuează indirect, cu ajutorul iodului pus în libertate dintr-o iodură, de o substanță titrimetrică oxidantă ca:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KIO_3$ ,  $KIO_3 \cdot HIO_3$ ,  $KBrO_3$ , dintre care în mod obișnuit se folosește bicromatul de potasiu,  $K_2Cr_2O_7$  cu masa echivalentă 49,032.

Reacția de obținere a iodului este:



în care sistemul oxidant este:



Deoarece reacția de oxidare a iodurii are loc cu viteză mică în special atunci când concentrația în  $K_2Cr_2O_7$  scade mult, se recomandă ca titrarea să se efectueze după 10-15 minute de la amestecarea reactivilor.

Pentru a evita pierderile de iod în acest timp, vasul de titrare trebuie să fie un "flacon iodometric", închis cu dop șlefuit.

Ca indicator al sfârșitului titrării iodului cu tiosulfat se folosește de obicei o soluție 0,5% sau 1% amidon care cu iodul formează un compus de incluziune de culoare albastră, culoare care dispare în momentul echivalenței, soluția rămânând colorată în verde deschis, datorită ionului  $Cr^{3+}$ . Pentru ca culoarea verde a ionului  $Cr^{3+}$  să nu împiedice observarea dispariției culorii albastre, înainte de titrare, soluția se diluează la aproximativ 200 ml cu apă distilată.

Soluția de amidon se adaugă în soluția cu iod numai când cea mai mare parte de iod a fost titrată, deoarece altfel se formează un compus iod-amidon mult mai stabil și culoarea albastră dispăre greu în momentul echivalenței.

#### Modul de lucru.

Soluția de  $K_2Cr_2O_7$  cu volum de 25-30 ml și cu 0,15-0,20 g  $K_2Cr_2O_7$  se tratează cu 1-2 g KI (5-10 ml soluție KI de 20%) și cu 10 ml HCl conc., flaconul iodometric se acoperă cu dopul și se lasă să stea 10-15 minute. Apoi se spală dopul și pereții interiori ai flaconului cu apă distilată, pentru a aduce iodul cantitativ în soluție, se diluează la aproximativ 200 ml și se titrează cu soluția de tiosulfat pînă cînd soluția titrată, brună închis la începutul titrării, devine galben-verzuie. Se introduc 2 ml soluție 1% amidon și se titrează în continuare pînă la dispariția culorii albastre, soluția rămînînd verde deschis:

#### Calculul titrului:

Titrul soluției de tiosulfat se calculează cu relația:

$$T = \frac{a \cdot 248,20}{n \cdot 49,032}$$

în care:

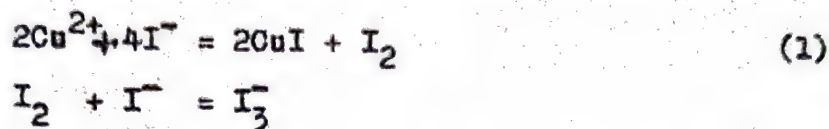
a = cantitatea de  $K_2Cr_2O_7$  luată pentru o titrare (g)

n = volumul de soluție de tiosulfat utilizat (ml).



### 3.11. DOZAREA IODOMETRICA A CUPRULUI.

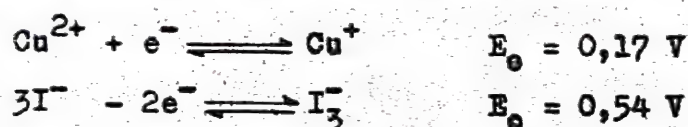
Reacția care stă la baza dozării iodometrice a  $\text{Cu}^{2+}$  este:



Iodul rezultat din reacția (1) se titrează cu tiosulfat în prezența amidonului ca indicator. Reacția de titrare este:



Cele două sisteme participante la reacția redox (1) sînt:



Comparînd potențialele redox normale ale celor două sisteme participante, s-ar părea că reacția dată nu poate avea loc decît în sens invers, deoarece potențialul redox normal al sistemului  $\text{I}_3^- / 3\text{I}^-$  este mai mare decît potențialul redox normal al sistemului  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ .

Totuși reacția are loc cu oxidarea ionului  $\text{I}^-$  la  $\text{I}_2$  și reducerea ionului  $\text{Cu}^{2+}$  la ionul  $\text{Cu}^+$ . Considerațiunile ce urmează justifică teoretic afirmația de mai sus.

Dacă am considera că sarea cuprică nu este impurificată cu sare cuproasă și că  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2}$  ioni g/l, potențialul sistemului  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$  ar fi:

$$E = 0,17 + 0,058 \log \frac{10^{-2}}{0} = +\infty$$

În mod analog, considerînd  $[\text{I}^-] = 10^{-1}$  ioni g/l, potențialul sistemului  $\text{I}_3^- / 3\text{I}^-$  ar fi:

$$E = 0,54 + 0,029 \log \frac{0}{(10^{-1})^2} = -\infty$$

În aceste condiții este evident că sistemul  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  este oxidant în raport cu sistemul  $\text{I}_2/3\text{I}^-$  și reacția are loc cu oxidarea ionului  $\text{I}^-$  la  $\text{I}_2$ .

În realitate atât sarea cuprieă cât și iodura sînt impurificate cu ion  $\text{Cu}^+$  și, respectiv, cu  $\text{I}_2$ .

Dacă admitem că  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2}$  ioni g/l și  $[\text{Cu}^+] = 10^{-8}$  ioni g/l atunci:

$$E = 0,17 + 0,058 \log \frac{10^{-2}}{10^{-8}} = 0,52 \text{ V}$$

De asemenea, dacă admitem că  $[\text{I}^-] = 10^{-1}$  ioni g/l iar  $[\text{I}_2] = 10^{-8}$  mol/l, atunci:

$$E = 0,54 + 0,029 \log \frac{10^{-8}}{(10^{-1})^2} = 0,37 \text{ V}$$

Chiar în aceste condiții, sistemul cu cupru are potențialul redox mai mare decît al sistemului cu iodură și reacția are loc cu oxidarea acesteia la  $\text{I}_2$ .

Pe măsură ce reacția se desfășoară, ionul  $\text{Cu}^+$  este precipitat sub formă de  $\text{CuI}$  și concentrația lui în soluție rămîne:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{P_s}{[\text{I}^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ ioni g/l}$$

(s-a considerat că concentrația ionului  $\text{I}^-$  nu s-a modificat; de fapt scade puțin în urma reacției cu  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Considerînd concentrația ionului  $\text{Cu}^{2+}$  neschimbată, se obține:

$$E = 0,17 + 0,058 \log \frac{10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-11}} = 0,69 \text{ V}$$

Încît, imediat după începutul reacției, sistemul  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  devine și mai oxidant față de iodură și reacția continuă,  $\text{Cu}^{2+}$  reducîndu-se la ionul  $\text{Cu}^+$ , iar ionul  $\text{I}^-$  oxidîndu-se la  $\text{I}_2$ .

Pe măsură ce reacția are loc, scade concentrația în  $\text{Cu}^{2+}$  și crește concentrația în  $\text{I}_2$ , încît la un moment dat potențialul



lele celor două sisteme redox se egalează și reacția se oprește. Așadar, reducerea ionului  $\text{Cu}^{2+}$  de către  $\text{I}^-$  are loc practic cantitativ, deși potențialul normal al sistemului  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  este cu mult mai mic decât al sistemului  $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ . Cauza constă în creșterea potențialului primului sistem, datorită concentrației extrem de scăzute a ionului  $\text{Cu}^+$ , angajat într-un precipitat greu solubil ( $P_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ).

Pentru ca reacția să aibe loc cantitativ este necesar ca în soluție să se găsească un mare exces de iodură ( $[\text{I}^-] \approx 10^{-1}$  ioni g/l).

Reacția dintre sarea cuprică și iodură trebuie să aibă loc în mediu acid. În mediu puternic acid ionul  $\text{I}^-$  se oxidează în aer (reacție catalizată de ionul  $\text{Cu}^{2+}$ ) și, în afară de aceasta, solubilitatea  $\text{CuI}$  crește. În mediu foarte slab acid viteza reacției scade mult. Pentru a menține pH-ul la o valoare convenabilă se poate folosi sistemul tampon  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ .

Ionul  $\text{Cu}^{2+}$ , în această reacție, primește un electron, de aceea echivalentul gram al său este egal cu masa atomică.

Deoarece precipitatul de  $\text{CuI}$  are proprietatea de a adsorbi  $\text{I}_2$ , sfârșitul titrării se observă greu; soluția decolorată prin titrare se colorează din nou în albastru datorită iodului care se eliberează din precipitat. Pentru a înlătura acest neajuns, spre sfârșitul titrării se adaugă  $\text{KSCN}$ , când are loc următoarea reacție:



Se formează pe suprafața precipitatului de  $\text{CuI}$  un strat de  $\text{CuSCN}$ , care nu mai adsorbe  $\text{I}_2$ . Titrarea poate fi condusă în aceste condiții până la un viraj net al amidonului. S-a constatat că fără adăos de  $\text{KSCN}$ , rezultatele sînt mai mici cu aproximativ 0,34%.

Ioni care jenează dozarea sînt: ionii ce complexează ionul  $\text{Cu}^{2+}$ , de exemplu  $\text{Cl}^-$ , (de aceea nu se recomandă acidularea soluției de sare cuprioasă cu  $\text{HCl}$ ), precum și cei care oxidează  $\text{I}^-$  ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

În cazul cînd sînt prezenți o parte din acești ioni, se recomandă introducerea de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , al cărui rol este dublu:

- reacționează cu ionul  $\text{Fe}^{3+}$ , cînd nu este în cantitate prea mare, și astfel acesta nu mai jenează;

- tamponează soluția la  $\text{pH} = 3$ ; în aceste condiții  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , care nu sînt oxidanți decît în soluții foarte acide, nu mai jenează. Totuși dacă  $\text{SbO}_4^{3-}$  este în cantitate mare (peste 20 mg), fluorura sa precipită, antrenînd puțin  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SbO}_3^{3-}$ , care consumă  $\text{I}_2$ , trebuie oxidați în prealabil, de exemplu cu azotiți, care se distrug înaintea dozării prin adăugare de puțină uree.

#### Modul de lucru.

Soluția de analizat diluată la aproximativ 100 ml și conținînd atît  $\text{Cu}^{2+}$  încît iodul rezultat să se titreze cu 25-40 ml soluție 0,1 N de tiosulfat de sodiu, se tratează cu 5 ml soluție  $\text{NaHSO}_4$  0,1 N, se adaugă 3 g KI (15 ml dintr-o soluție 20% KI) și se titrează cu o soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de titru cunoscut.

Cînd culoarea soluției este galben deschis se adaugă 2 ml soluție amidon 1% și se titrează pînă ce suspensia din flaconul de titrare devine cenușiu-murdar. Se adaugă 10 ml soluție 0,1 N de  $\text{KSCN}$ , se agită puternic și se titrează în continuare pînă ce suspensia devine alb-gălbui.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluția de analizat se calculează cu relația:



$$\text{Cu } \% = \frac{n \cdot T \cdot 63,54}{a \cdot 248,20} \cdot 100$$

în care:

$a$  = cantitatea de probă din soluția titrată (g)

$n$  = volumul de soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  consumat la titrare (ml)

$T$  = titrul soluției de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (g/ml).

### 3.12. DETERMINAREA IODOMETRICA A CUPRULUI ÎN ALAMA.

Reacțiile și considerațiile teoretice asupra determinării cuprului prin titrare iodometrică sunt prezentate în referatul precedent.

Proba de analizat se dizolvă în acid azotic, când cuprul elementar trece în soluție:



Determinarea iodometrică a cuprului este jenată de ionii sau substanțele care reacționează cu iodura de potasiu, punând în libertate iod (oxizii de azot și acidul utilizat la dezagregarea probei, ionul  $\text{Fe}^{3+}$  care se găsește în cele mai multe aliaje și minereuri cu cupru etc.), precum și substanțele sau ionii care reacționează cu iodul pus în libertate de ionul  $\text{Cu}^{2+}$ , reducându-l la ion  $\text{I}^-$  ( $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  etc.).

După dezagregarea alamei cu acid azotic, în soluție nu se găsesc substanțe reducătoare, deci interferența prin consum de iod nu poate avea loc.

Ionul  $\text{Fe}^{3+}$  poate fi complexat cu fluorură de sodiu. Se formează ionul complex  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  astfel că potențialul sistemului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  devine mai mic decât al sistemului  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  și ionul  $\text{Fe}^{3+}$  nu mai jenează. În cazul alamei, conținutul de fier este neglijabil și nu este necesară complexarea acestuia.

Oxizii de azot trebuie îndepărtați complet din soluție

după dezagregare deoarece ei acționează catalitic asupra reacției între ioni  $I^-$  și oxigenul din aer, chiar când sînt în concentrație mică. Pentru îndepărtarea oxizilor de azot, soluția se evaporă cu acid sulfuric pînă la apariția vaporilor albi, denși de  $H_2SO_4$ . Pentru a verifica dacă oxizii de azot au fost complet îndepărtați, cu vaporii de  $H_2SO_4$  se face reacția cu difenilamină. Dacă se constată prezența oxizilor de azot în vaporii de  $H_2SO_4$ , după răcire soluția se diluează cu atenție cu apă și evaporarea se repetă.

#### Modul de lucru.

0,3-0,4 g probă se tratează într-un pahar de 250-300 ml cu 5-10 ml apă și apoi cu un volum egal de acid azotic concentrat și paharul se acoperă repede cu o sticlă de ceas.

După ce reacția violentă încetează, conținutul paharului se încălzește pînă la dizolvarea completă a probei (dacă proba conține silicați, stibiu, staniu, în soluție se găsește precipitat de acid silicic, acid metastibic și metastanic care se separă prin filtrare).

Sticla de ceas se spală cu apă deasupra paharului, se introduce în acesta 5 ml soluție de acid sulfuric diluat și se evaporă soluția pe sită pînă la apariția vaporilor albi, denși de acid sulfuric. În vaporii se introduce o baghetă de sticlă umezită cu soluție de difenilamină în acid sulfuric concentrat. Dacă apare o colorație albastră, soluția se răcește, se diluează cu atenție cu apă și se evaporă din nou pînă la îndepărtarea completă a oxizilor de azot (proba cu difenilamină). Conținutul paharului se răcește, se diluează cu atenție cu apă și se încălzește pînă la dizolvarea completă a sulfatului de cupru anhidru format.

Soluția se neutralizează cu hidroxid de amoniu pînă la



aparitia culorii albastre intensă a complexului amoniacal al cuprului, apoi se adaugă acid acetic pînă la disparitia culorii albastre intensă și încă 3-4 ml acid acetic de 80%. Soluția se răcește la temperatura camerei (în cazul cînd proba conține fier, acum se introduce 0,1-0,2 g fluorură de sodiu). Se dizolvă 3-4 g iodură de potasiu într-o cantitate mică de apă și soluția obținută se introduce în soluția acetică conținînd ionul  $\text{Cu}^{2+}$ . Se agită bine conținutul paharului și după 2-3 minute se titrează iodul pus în libertate, cu soluție titrată 0,1 N de tiosulfat de sodiu. Cînd soluția devine galbenă se adaugă 2-3 ml soluție de amidon și se titrează în continuare pînă cînd o picătură de soluție de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  schimbă culoarea soluției din cenușiu-albastru în alb-gălbui.

Trebuie avut în vedere că la sfîrșitul titrării soluția nu este incoloră ci alb-gălbui, datorită prezenței precipitatului de  $\text{CuI}$ .

#### Calculul rezultatului.

Conținutul procentual de cupru din proba de analizat se calculează ca și la referatul precedent.

### 3.13. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV

#### 0,1 N DE IOD.

Soluția de iod titrată se folosește la dozarea volumetrică directă și indirectă a unor reducători.

- În primul caz, dozarea reducătorilor se face prin oxidarea lor cu o soluție de iod.

- În cel de al doilea caz, soluției ce conține un reducător i se adaugă un exces din soluția de iod, iar excesul de iod se retitrează cu o soluție de tiosulfat, de concentrație cunoscută.

Prepararea soluției aproximativ 0,1 N iod.

Deoarece iodul este greu solubil în apă, iodul se dizolvă într-o soluție de KI sau NaI. Cantitatea de KI sau NaI trebuie să fie de două ori mai mare decât cea de iod. Soluția de KI sau NaI nu trebuie diluată înainte de a se fi dizolvat tot iodul, deoarece în soluția diluată de KI, iodul se dizolvă greu.

Are loc reacția:



Complexul  $K[I_3]$  este relativ instabil, cedînd ușor iodul elementar în timpul reacției de titrare.

Soluția de iod se poate prepara:

- de titru cunoscut
- de concentrație aproximativă urmînd să i se determine titrul.

În primul caz, se pleacă de la iod pur obținut prin sublimarea repetată a iodului brut (2-3 sublimări sînt suficiente). Se cîntărește într-o fiolă cu capac la balanța analitică o cantitate de iod, în funcție de concentrația și volumul soluției pe care dorim să o preparăm (12,690 g de iod pentru un litru de soluție 0,1 N) și se aduce cantitativ într-un flacon etat care conține o cantitate dublă de KI. Soluția se agită pînă la dizolvarea completă a iodului și apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Cel de al doilea caz se impune cînd iodul nu îndeplinește condiții de puritate. În acest caz pentru prepararea unei soluții aproximativ 0,1 N de iod se procedează în felul următor:

Se cîntărește la balanța tehnică într-o fiolă cu capac 13 g de iod (cantitate care corespunde unui litru de soluție



aproximativ 0,1 N) și se aduce într-o sticlă de culoare închisă cu dop rodat, de un litru, în care am dizolvat în prealabil 25 g KI în 50 ml apă distilată. Se agită soluția din sticlă pînă la dizolvarea completă a iodului după care se completează cu apă distilată pînă la litru și se agită din nou pentru omogenizare.

Soluția de iod se păstrează în sticle de culoare închisă cu dop rodat, deoarece, în timp, sub acțiunea luminii au loc reacții secundare, care pot cauza modificarea concentrației soluției.

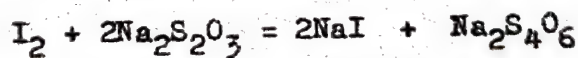
Titrare a soluției aproximativ 0,1 N de iod.

Stabilirea concentrației unei soluții de iod se face cu ajutorul unor substanțe titrimetrice ca:

- trioxidul de arsen ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) cu masa echivalentă 49,460,
- sulfatul de hidrazină ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) cu masa echivalentă 32,531.

Pentru stabilirea concentrației soluției de iod se mai poate folosi o soluție de tiosulfat de sodiu de titru cunoscut.

Stabilirea titrului soluției de iod cu ajutorul unei soluții de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută, se bazează pe următoarea reacție:



Sfîrșitul titrării soluției de iod se sesizează cu ajutorul amidonului. Sensibilitatea indicatorului este destul de mare, putîndu-se identifica pînă la 5 mg de iod într-un litru de soluție. Sensibilitatea este de două ori mai mare în soluție de HCl sau  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și scade odată cu creșterea temperaturii.

Modul de lucru.

Se măsoară cu biureta un volum de 25-30 ml soluție aproximativ 0,1 N de iod într-un flacon de titrare, se diluează la

aproximativ 100 ml cu apă distilată și se titrează cu o soluție aproximativ 0,1 N de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută din biuretă, până la culoarea galben deschis, se adaugă apoi 2 ml soluție 1% amidon și se continuă titrarea până la decolorarea soluției.

#### Calculul titrului.

Relația după care se calculează titrul soluției de iod este:

$$T = \frac{T_1 \cdot n_1 \cdot 126,904}{248,20 \cdot n}$$

în care:

$n$  = volumul de soluție de iod luat pentru o titrare (ml)

$T_1$  = titrul soluției de tiosulfat de sodiu (g/ml)

$n_1$  = volumul de soluție de tiosulfat utilizat pentru o titrare (ml).

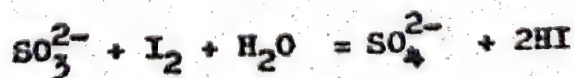
#### Observație.

Titarea se poate efectua și invers, măsurind în flaconul de titrare 25-30 ml din soluția titrată, aproximativ 0,1 N de tiosulfat, adăugând 2 ml soluție 1% amidon și titrând cu soluția de iod din biuretă până la colorarea soluției titrate în albastru slab.

### 3.14. DOZAREA IODOMETRICĂ A SULFITILOR.

#### Principiul metodei.

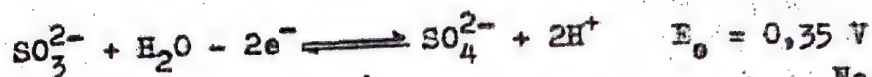
Dozarea iodometrică a sulfiților se bazează pe acțiunea oxidantă a iodului, care transformă sulfitul în sulfat conform reacției:



Sistemele participante la reacție sînt:

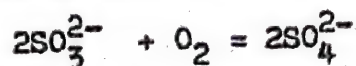






Masa echivalentă a sulfitului de sodiu este  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2} = 63,028 \text{ g}$ , iar masa echivalentă a bioxidului de sulf, în care se exprimă de obicei rezultatul analizei, este  $\frac{\text{SO}_2}{2} = 32 \text{ g}$ .

Reacția dintre sulfit și iod induce puternic reacția de oxidare a sulfitului la sulfat de către oxigenul din aer:



Din această cauză, titrarea directă cu iod se execută numai în prezența stabilizatorilor ca, de exemplu, alcoolul etilic până la 5% și zaharoză până la 5%, în soluția acidului sulfuros sau a sulfitului.

În aceste condiții se titrează direct acidul sulfuros și sulfitul acid. În cazul sulfiților neutri, care sînt puternic hidrolizați, pentru a evita consumul unui exces de iod, din cauza reacției:



soluția de iod se acidulează cu acid clorhidric în prezență de roșu de metil până la  $\text{pH} = 5$ .

Chiar în prezența stabilizatorilor, titrarea nu este suficient de exactă prin faptul că viteza de reacție între iod și reducător este mică și în special la sfîrșitul titrării cînd concentrația în sulfit scade; din această cauză iodul poate să coloreze amidonul înainte de a se ajunge la punctul de echivalență.

Pentru o analiză mai exactă, se lucrează în modul următor: soluția de sulfit se adaugă în soluția de iod fie pînă la consumul integral (deci spre sfîrșitul titrării se adaugă amidon), fie se adaugă atîta soluție încît iodul să rămînă în exces, iar excesul de iod se retitrează cu o soluție de tiosul-



fat de sodiu de concentrație cunoscută. Dozarea sulfitilor este jenată de prezența, în soluția de analizat, a sulfurilor, hidrosulfitelor, tiosulfatilor etc, care reacționează de asemenea cu iodul.

#### Modul de lucru.

Soluția de analizat ce conține  $\text{SO}_3^{2-}$ , se prepară cântărind la balanța analitică o anumită cantitate de substanță, funcție de concentrația și volumul soluției ce trebuie obținută. Aducerea cantitativă a substanței de analizat în flacon cotat, se face folosind apă distilată fiartă și răcită (fierberea apei este necesară pentru eliminarea oxigenului, care ar oxida o parte din sulfit la sulfat).

În flaconul de titrare se introduce un volum măsurat de soluție de iod de concentrație cunoscută, se adaugă 2 ml soluție 1 N de HCl, se măsoară cu biureta sau pipeta soluția de sulfit astfel încât iodul să rămână în exces. Se retitrează excesul de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu de titru cunoscut pînă la culoarea galben deschis. Se adaugă 5 ml soluție 1% amidon și se continuă titrarea pînă la decolorarea soluției.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de  $\text{SO}_2$  din sulfitul analizat se calculează cu relația:

$$\text{SO}_2\% = \left( \frac{T_1 m_1}{126,904} - \frac{T_2 m_2}{248,2} \right) \cdot \frac{32 \cdot V}{m_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

$T_1$  = titrul soluției de iod (g/ml).

$m_1$  = volumul de soluție de iod luat pentru o determinare (ml).

$T_2$  = titrul soluției de tiosulfat de sodiu (g/ml).

$m_2$  = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu utilizat



la titrarea excesului de iod (ml).

$n_3$  = volumul de soluție de sulfit luat în lucru pentru o determinare (ml).

V = volumul balonului cotate în care s-a pregătit soluția de analizat (ml).

A = cantitatea de substanță de analizat dizolvată în volumul V (ml).

Observație. În mod analog se determină conținutul de  $\text{SO}_2$  în gaze. Se trece un volum determinat de gaz printr-o soluție de iod titrată, astfel încât iodul să rămână în exces, apoi se titrează excesul de iod cu o soluție titrată de tiosulfat, cum s-a arătat mai sus.

Determinarea acidului sulfuros și a acidului sulfuric din amestecul lor (vezi p. 149).

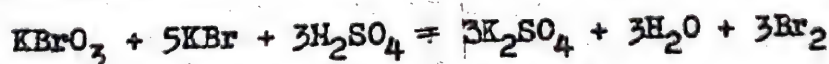
### 3.15. ANALIZA FENOLULUI LIBER CONTINUT ÎN FENOPLASTE.

Fenoplastele conțin o anumită cantitate de fenol liber care poate fi determinat prin diferite metode: iodometric, bromometric, etc.

Dozarea cantitativă a fenolului prin metoda bromometrică.

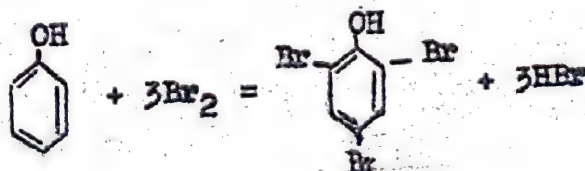
Principiul metodei.

În metoda bromometrică bromul se obține în mediul acid după reacția:



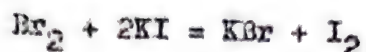
O parte din brom reacționează cu fenolul formând tribromfenol iar excesul se titrează cu tiosulfat:

Au loc reacțiile:

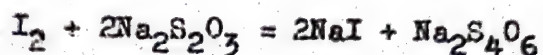


Din reacție rezultă că masa echivalentă a fenolului este egală cu a șasea parte din masa moleculară și anume 15,6.

După ce reacția a avut loc, se adaugă iodură de potasiu. Are loc reacția:



Apoi, iodul pus în libertate se titrează cu o soluție titrată de tiosulfat:



#### Modul de lucru.

O probă de 10 g rășină se dizolvă în 40-50 ml alcool de 90-96% și se aduce apoi într-un balon de antrenare cu 250 ml apă.

Se formează o emulsie care se antrenează cu vaporii de apă. Distilatul se culege până nu mai conține urme de fenol (se culege o mică cantitate din distilat într-o eprubetă, se adaugă clorură ferică soluție 10-15%; în prezența fenolului se obține o colorație violetă).

Distilatul se diluează apoi într-un flacon cotate de 1 liter cu apă distilată.

10 ml din soluția obținută se introduc într-un balon cu dop șlefuit, se adaugă 50 ml dintr-o soluție de bromură și bromat de potasiu (7 g KBr și 1,667 g  $\text{KBrO}_3$  în 1000 ml apă). Se adaugă apoi 15 ml acid sulfuric 50%, se acoperă flaconul repede cu dopul și se agită puternic amestecul.

După 15 minute se adaugă la amestecul de mai sus 10-15 ml soluție 10% iodură de potasiu. Amestecul se agită, se lasă 10-15 minute și apoi iodul pus în libertate se titrează cu soluție 0,1 N tiosulfat de sodiu până la culoare galben deschis, se adaugă amidon și se titrează până la decolorare (în vasul



de titrare se găsește precipitatul alb-gălbui de tribromfenol).

Paralel, în aceleași condiții, se face o probă oarbă în care se introduc aceeași reactivi, în aceeași cantitate, dar nu se introduce soluția cu fenol.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de fenol liber din fenoplastă se calculează cu ajutorul formulei:

$$\text{Fenol \%} = \frac{(n_1 - n_2) \cdot T \cdot 15,6 \cdot V \cdot 100}{248,2 \cdot n_3 \cdot A}$$

în care:

$n_1$  = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu folosit pentru titrarea probei martor (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu pentru titrarea probei de fenol (ml).

$n_3$  = volumul de soluție fenolică luat pentru o titrare (ml).

$T$  = titrul soluției de tiosulfat (g/ml).

$A$  = cantitatea de rășină luată în lucru (g).

$V$  = volumul flaconului cetat (ml).

Observație. Dacă la prima titrare, volumul de tiosulfat folosit este apropiat de volumul necesar pentru titrarea probei oarbe, se mărește volumul de soluție cu fenol astfel, încât la titrare să se folosească 20-25 ml soluție de tiosulfat.

#### IV.4. VOLUMETRIA PRIN REACTII CU FORMARE DE COMPLECSI

##### 4.1. Generalități.

Metodele care folosesc reacții cu formare de complecși se pot împărți în două mari grupe:

1. metode care folosesc reacții cu formarea în trepte a complecșilor și

2. metode care folosesc reacții în care complexii nu se formează în trepte.

Metodele primei grupe formează un capitol numit de obicei complexometrie, iar metodele celei de a doua grupe formează capitolul chelatometrie sau complexonometrie.

Volumetria prin reacții cu formarea în trepte a complexilor. Un astfel de exemplu este reacția următoare:



Acest tip de reacții este folosit la titrarea directă a soluției unui adend anionic cu soluția unui cation.

Alt tip de reacție cu formare de complexi în trepte este de exemplu:



În felul acesta cationul este trecut într-un complex mai puțin stabil, de obicei colorat, care apoi cu un adend anionic este trecut într-un complex mai stabil, după reacția:



Pentru ca o reacție cu formare de complex să poată fi utilizată în analiza volumetrică, trebuie ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalență să fie suficient de mare, deoarece numai astfel virajul indicatorului folosit va fi net și ușor de observat.

La titrarea directă a soluției unui adend cu soluția unui cation, după punctul de echivalență, complexul format fie că este descompus de excesul de cation, cu formarea unui precipitat, de exemplu:



fie că este precipitat de excesul de cation, ca în exemplul:





În timpul titrării, la adăugarea soluției de cation, apare un precipitat care dispare ușor la agitare soluției, aceasta devenind limpede. La sfârșitul titrării se formează o opalescență care nu mai dispare chiar după agitare suficient de îndelungată și care marchează punctul final al titrării.

În unele cazuri se folosesc indicatori care cu excesul de reactiv produc o schimbare a culorii soluției titrate.

Metodele volumetrice bazate pe formarea de complecși în trepte permit dozarea cianurilor, folosind  $\text{AgNO}_3$ , fără indicator sau cu indicator difenilcarbazona; dozarea fluorurilor, folosind  $\text{FeCl}_3$  ca reactiv și  $\text{KSCN}$  ca indicator; dozarea iodurilor folosind o sare mercurică ca reactiv, fără indicator.

Folosind o soluție titrată de cianură alcalină se pot doza:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

Cu o soluție titrată de iodură alcalină se pot doza:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

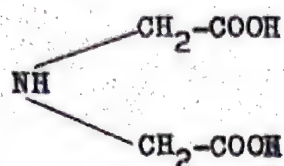
Cu o soluție titrată de fluorură alcalină se poate doza  $\text{Fe}^{3+}$ .

Volumetria prin reacții în care complexul nu se formează în trepte, (chelatometria, complexonometria). Complecși formați prin efectul de chelatizare sînt foarte stabili, dar mulți dintre ei sînt foarte sensibili la acțiunea ionilor de  $\text{H}^+$ .

Chelați foarte stabili și puțin sensibili la acțiunea ionilor de  $\text{H}^+$  se pot obține cu adenzi care pot funcționa și ca acizi, cu condiția de a nu fi acizi prea slabi. Pentru a fi solubili, acești chelați trebuie să fie electroliți cu anionul complex. Adenzii care îndeplinesc condițiile arătate provin de la unii acizi, denumiți complexoni.

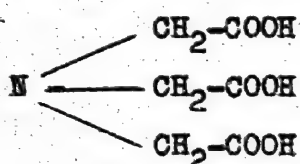
Complexonii sînt acizi amino-polioarboxilici. Cel mai

simplex complexon este acidul imino-diacetic:



În ultima vreme s-au sintetizat numeroși complexoni care se deosebesc prin structură și proprietăți și care dau complexonați (complexi interni, chelați) de diferite stabilități. Dintre aceștia mai utilizați în practica analitică sînt următorii:

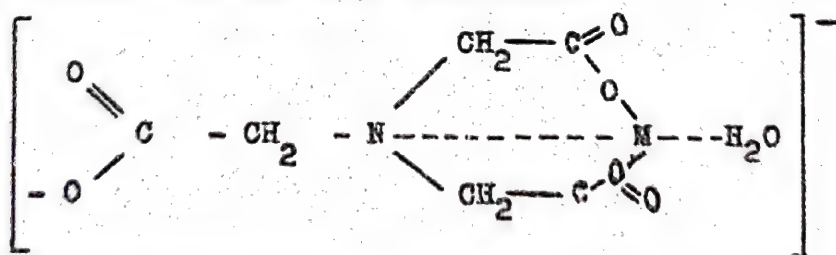
Acidul nitrilo-triacetic, care se notează  $\text{H}_3\text{X}$  și se numește și complexon I. Are următoarea formă structurală:



Acidul liber este greu solubil în apă, dar sarea sa monosodică  $\text{NaH}_2\text{X}$  este solubilă. Cu metalele bivalente formează complexonați, conform reacției:



și care ar avea următoarea structură:

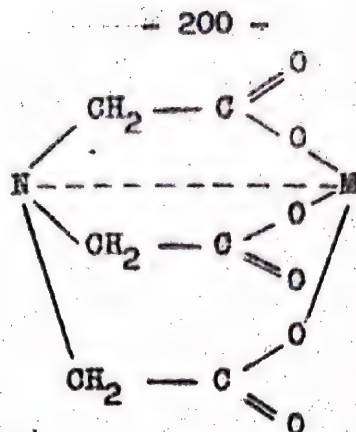


Cu metalele trivalente formează complexonați, conform reacției:



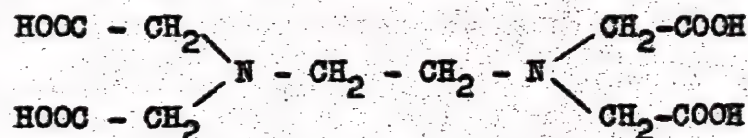
și care ar avea următoarea structură:





Acidul etilen-diamino-tetraacetic, se notează cu  $H_4Y$  și se mai numește complexon II. Fiind greu solubil în apă, se folosește mai mult sarea sa disodică  $Na_2H_2Y$  care se mai numește complexon III, versen, trilon B, chelaton, titriplex, seoves-trol, EDTA etc.

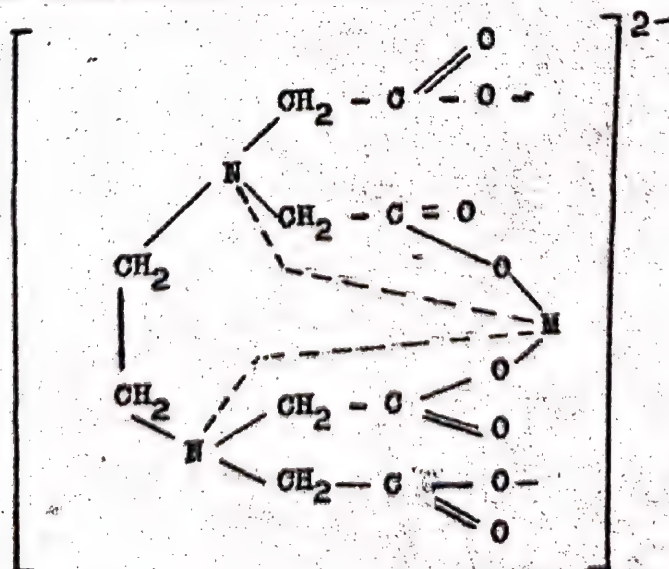
Acidul liber are următoarea formulă structurală:



Cu metalele bivalente, atât complexonul II cât și complexonul III formează complexonați conform reacției:



și care ar avea următoarea structură:



Cu metalele trivalente se formează complexonați după reacția:



și care ar avea următoarea structură:

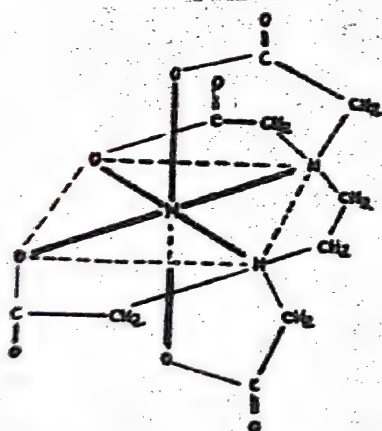
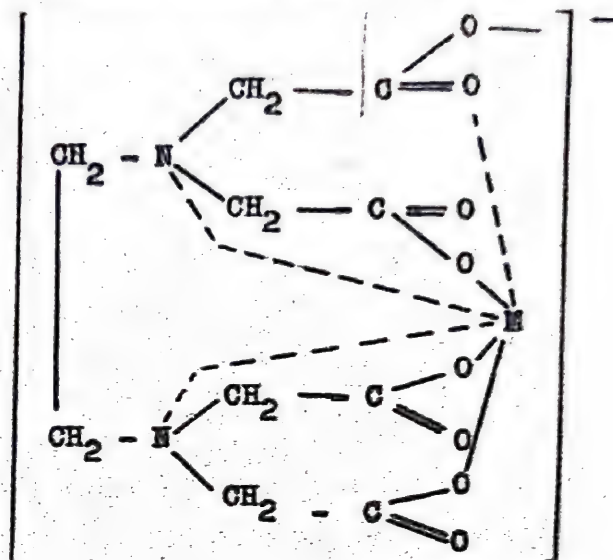


Fig.21.

Structura spațială este dată în fig.21 ( $M = M^{3+}$ ).

Alți complexoni asemănători cu cei prezentați mai sus, sînt: acidul 1,2 - ciclohexan-diamino-tetraacetic (se notează cu  $H_4T$ ), acidul dietiletar-diamino-tetraacetic (se notează cu  $H_4D$ ) și acidul etilen-

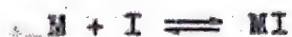
glicol bis (-aminoetileter) -  $N, N'$  - tetraacetic (se notează cu  $H_4E$ ). În general acizii liberi sînt greu solubili în apă dar sărurile lor disodice sînt solubile în apă.

Dintre complexonii amintiți, complexonul III are o întrebuintare extrem de largă în toate domeniile chimiei analitice.

Pentru sesizarea sfîrșitului titrării, în volumetria cu



complexoni se folosesc indicatori metalici. La introducerea unui asemenea indicator în soluția unui cation are loc reacția:



În timpul titrării are loc reacția de titrare:



Apoi complexonul reacționează cu moleculele MI:



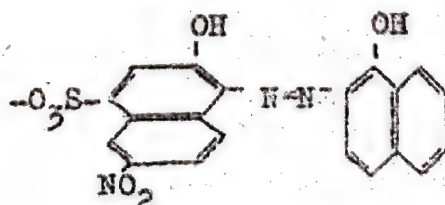
Deci culoarea se va schimba de la cea caracteristică moleculelor MI la cea caracteristică indicatorului liber I.

Pentru ca indicatorul să funcționeze ca atare este necesar ca, în condițiile de lucru, stabilitatea complexului MI să fie mult mai mică decât stabilitatea complexonatului MZ care rezultă prin titrare (cel puțin de  $10^4$  ori) iar viteza de formare a moleculelor MI cât și cea dintre MI și Z să fie foarte mare.

Unii indicatori complexonometrici sînt și indicatori de pH. Unii complecși ai indicatorilor cu ioni își schimbă culoarea în funcție de pH. Din reacția de formare a complexonatilor rezultă totdeauna ioni  $H^+$ . Din aceste motive, în titrimetria complexonometrică este necesar să se lucreze la pH practic constant, folosind soluții tampon.

4.2. Dintre cei mai folosiți indicatori complexonometrici, cităm următorii:

- Negrul eriocrom T sau Erio T se notează cu  $H_2I^-$  și are următoarea structură:



Formează complecși cu diferiți cationi ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  etc.) în proporție de 1:1 după reacția:

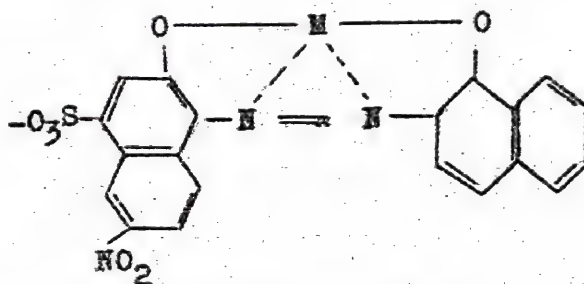


sau complecși în proporție de 1:2 (cu  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) după reacția:



sau în proporție de 1:3 cu  $Mg^{2+}$  (la pH = 11,70) și  $Ca^{2+}$  (la pH = 12,40).

Structura unui chelat cu un metal bivalent este următoarea:



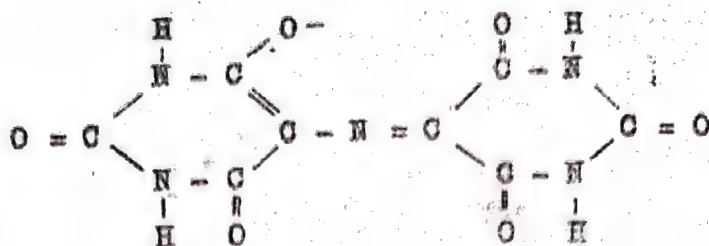
La pH = 7-11 indicatorul ca atare este colorat în albastru iar culoarea complecșilor de forma  $MI^-$  cu  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  etc, este roșie.

În soluție apoasă nu este prea stabil și de aceea, fie se folosește o soluție proaspătă (de maximum 2 zile), fie se face un amestec prin mejarare intimă cu NaCl sau  $NaNO_3$  în proporție 1 parte indicator: 500 părți sare, din care se folosește o cantitate astfel încât soluția să se coloreze suficient în roșu (în soluție de cationi) sau în albastru (în soluție de complexoni).

Soluția de alcool izopropilic (de 99%) este stabilă câteva luni de zile.

Murexidul, este sarea de amoniu a acidului purpuric, se notează cu  $H_4I^-$  și are următoarea structură:





Formează complecși în raportul 2:1, adică de forma  $MH_2I^{2-}$  cu  $Ni^{2+}$  (galben la pH = 9),  $Cu^{2+}$  (portocaliu la pH = 9),  $Ca^{2+}$  (roșu) etc.

Soluția indicatorului este colorată în roșu-violet la pH < 9, violet la pH = 9-11 și albastru-violet la pH > 11.

În soluție apoasă este mult mai nestabil decât Erio T și de aceea se folosește numai în amestec de 1 parte indicator: 100 părți NaCl sau zahăr praf.

Dintre ceilalți indicatori complexonometrici amintim: acidul sulfosalicic, tironul, violetul de pirocatechină, fta-lein-complexonul, fluorescein-complexonul (calceina), piridil-azonaftolul (PAN), ditizona etc.

Prin titrare directă cu complexon în condiții determinate de pH și cu indicatori potriviți se pot doza complexonometric foarte mulți cationi ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  etc.) sau amestecuri de cationi.

În unele cazuri este mai indicat să se trateze soluția de analizat cu un exces de complexon, apoi să se titreze excesul cu o soluție titrată de  $MgSO_4$ , de  $ZnSO_4$  sau de  $MnSO_4$ . Acest procedeu este recomandabil atunci când pentru titrarea directă nu există un indicator potrivit sau reacția directă are loc cu o viteză prea mică. În felul acesta se pot doza  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  etc.).

Nu putem epuiza aici toate posibilitățile de dozare pe

care le oferă folosirea complexonilor în analiza volumetrică. Pentru o trecere în revistă a acestor posibilități se poate consulta "Chimie analitică cantitativă, Volumetria" de C. Li-teanu, Ed. didactică și pedagogică, București, 1964.

#### 4.3. Curba de titrare prin reacții cu formare de comple-xonați.

Dacă considerăm că se titrează un ion metalic (notat cu Me) cu un complexon (notat cu Z), are loc reacția:



O parte din complexonatul format este disociat și, apli-cînd legea acțiunii maselor, se obține:

$$K_s = \frac{[\text{MeZ}]}{[\text{Me}][\text{Z}]} \quad \text{și} \quad K_1 = \frac{[\text{Me}][\text{Z}]}{[\text{MeZ}]}$$

$K_s$  și  $K_1$  reprezintă constantele de stabilitate și res-pectiv nestabilitate ale complexonatului. Se vede ușor că:

$$K_s = \frac{1}{K_1}$$

Pînă în momentul echivalenței, concentrația ionului Me se poate calcula ținînd seama de concentrația sa inițială  $C_1$ , de gradul de avansare a titrării  $e$ , de volumul inițial al so-luției  $V_1$  și de volumul soluției în momentul considerat,  $V_2$ .

$$[\text{Me}] = C_1 \cdot \frac{100-e}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \text{iar} \quad p\text{Me} = -\log [\text{Me}].$$

De exemplu, la titrarea a 50 ml soluție 0,1 M de ion  $\text{Ca}^{2+}$  cu complexon pînă la un grad de avansare a titrării de 99,9%, dacă volumul final este de 75 ml, concentrația ionului  $\text{Ca}^{2+}$  este de:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \cdot \frac{100-99,9}{100} \cdot \frac{50}{75} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l}$$



și

$$pCa = 4,176$$

La echivalență concentrația ionului Me este egală cu concentrația complexonului Z:

$$[Me] = [Z]$$

Înlocuind  $[Z]$  în expresia constantei de nestabilitate și rezolvând în raport cu  $[Me]$  se obține:

$$[Me] = \sqrt{K_1 \cdot [MeZ]} \quad \text{în care } [MeZ] = C_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Altfel, pentru exemplul de mai sus, dacă se titrează cu complexon III:

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1 \cdot \frac{50}{75}} = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ ioni g/l și } pCa = 5,94$$

După momentul echivalenței se poate calcula concentrația complexonului în exces, valoarea obținută se introduce în expresia constantei de nestabilitate și se rezolvă în raport cu  $[Me]$ , în succesiunea convenabilă. Dacă concentrația soluției de complexon este  $C_2$ , atunci pentru un grad de avansare a titrării e %:

$$[Z] = C_2 \cdot \frac{e - 100}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

și

$$[Me] = \frac{K_1 [MeZ]}{[Z]} \quad \text{în care } [MeZ] = C_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Astfel, pentru exemplul de mai sus, dacă concentrația complexonului este 0,2 M, celelalte valori rămânând aproximativ aceleași, și la un grad de avansare a titrării de 100,1%, vom avea:

$$[Ca^{2+}] = 2 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0,1 \cdot \frac{50}{75}}{0,2 \cdot \frac{0,1 \cdot 50}{100 \cdot 75}} = 10^{-8} \text{ ioni/g}$$

și

$$pCa = 8.$$

Foarte aproape de punctul de echivalență, înainte și după acesta, trebuie ținut seama și de faptul că concentrațiile ionului Me netitrat sau Z în exces, ajung de același ordin de mărime cu concentrațiile aceluiași ioni provenind din disocierea complexonatului și deci, înainte de echivalență:

$$[Me]_{\text{total}} = [Me]_{\text{netitrat}} + [Me]_{MeZ}$$

iar după echivalență:

$$[Z]_{\text{total}} = [Z]_{\text{exces}} + [Z]_{MeZ}$$

Pentru calcule mai exacte, trebuie să se folosească aceste valori. De asemenea trebuie să se țină seama de influența pH-ului asupra constantei de nestabilitate a complexonatului.

Cu valorile pMe calculate se construiește curba de titrare care are forma din fig.18(p.98) curba plină.

În mod analog se calculează pMe pentru cazul când o soluție de complexon se titrează cu soluția de ion Me.

#### 4.4. Prepararea unei soluții titrate de complexon III.

A. În cazul în care complexonul III este suficient de pur soluția se prepară cîntărind la balanța analitică o cantitate de sare necesară preparării unei soluții 0,05 M.

Soluțiile mai diluate de 0,01 M, își modifică concentrația în timp dacă se păstrează în vase de sticlă "moale" datorită  $Ca^{2+}$  din sticlă.

Soluțiile mai concentrate sînt stabile, dar se recomandă totuși ca sticla în care se va păstra soluția să fie ținută cîteva ore cu o soluție fierbinte de complexon III.

Pentru a prepara 1000 ml soluție 0,05 M de complexon III se cîntăresc la balanța analitică 18,612 g sare disodică.

$$(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O = 372,25 \text{ g}) \quad T = 0,01861 \text{ g/ml}$$

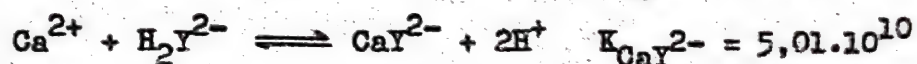
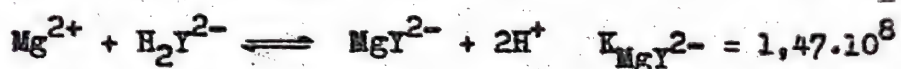
B. Cînd complexonul III nu este suficient de pur, se



prepară o soluție aproximativ 0,05 M căreia i se stabilește titrul cu ajutorul unei substanțe etalon:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

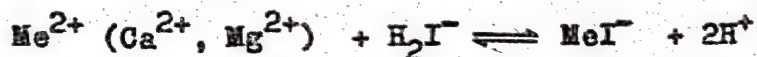
#### 4.5. Dozarea complexonometrică a calciului și magneziului.

Determinarea complexonometrică a ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  se bazează pe proprietatea complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic) de a forma complecși cu aceștia conform reacțiilor:

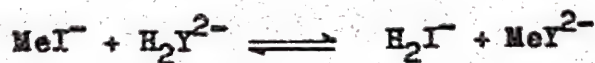


Dintre indicatorii cei mai folosiți la determinarea complexonometrică a  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  sînt eriocrom negru T și murexidul.

Eriocrom negru T, formează chelato-complecși de culoare roșie, atât cu  $\text{Ca}^{2+}$  cît și cu  $\text{Mg}^{2+}$ .



La sfîrșitul titrării, după adăugarea cantității echivalente de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , în soluție se găsește liber anionul colorat  $\text{H}_2\text{I}^-$ :



roșu

albastru

Stabilitatea complexonaților de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  scade mult odată cu scăderea pH-ului așa încît dozarea acestor ioni se face la pH = 10, ceea ce se realizează cu o soluție tampon ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ).

Murexidul, formează cu ionul  $\text{Ca}^{2+}$  un complex relativ stabil de culoare roșie în mediu puternic alcalin (pH = 13).



La sfârșitul titrării, în soluție se găsește liber anionul colorat:



În aceste condiții  $\text{Mg}^{2+}$  nu formează complex cu murexidul.

Pe baza comportării față de cei doi indicatori se trage concluzia că se poate determina  $\text{Ca}^{2+}$  prin titrare cu o soluție de complexon III de titru cunoscut în prezența de murexid la  $\text{pH} = 13$ , iar suma  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  în prezență de eriocrom negru T, la  $\text{pH} = 10$ .

În mediu puternic alcalin ( $\text{pH} = 13$ ), cantitățile mici de  $\text{Mg}^{2+}$  nu precipită deloc sau după un timp îndelungat.

În astfel de condiții  $\text{Ca}^{2+}$  se poate determina suficient de exact. Dacă în soluție  $\text{Mg}^{2+}$  se găsește într-o cantitate mai mare, rezultatele obținute pot fi cu câteva procente mai scăzute datorită coprecipitării lui cu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Pentru a evita aceasta, se adaugă zaharoză sau acid tartric și clorhidrat de hidroxilamină.

#### Modul de lucru.

Din soluția substanței de analizat se măsoară pentru fiecare determinare un volum care să necesite la titrare aproximativ 2 ml soluție 0,05 M de complexon III.

#### Determinarea $\text{Ca}^{2+}$ în prezență de $\text{Mg}^{2+}$ .

Se adaugă la proba măsurată 1 ml soluție de NaOH și se diluează la aproximativ 10 ml. Se introduce murexid până ce soluția devine roșie.

Se titrează cu o soluție de complexon III de titru cunoscut din microbiuretă până la schimbarea culorii în violet.



### Determinarea sumei $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ .

Intr-o altă probă ce conține aceleași cantități de  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$ , se adaugă 2 ml soluție tampon (70 g  $NH_4Cl$  și 570 ml soluție  $NH_3$  cu  $d = 0,9$  pentru un litru) și o mică cantitate de eriocrom-negru T pînă soluția se colorează în roz.

Se titrează cu o soluție de complexon III pînă la virajul culorii la albastru.

### Calculul rezultatelor.

$$Ca \% = \frac{T \cdot n_1 \cdot 40,08}{372,25 \cdot a} \cdot 100$$

$$Mg \% = \frac{T(n_2 - n_1) \cdot 24,31}{372,25 \cdot a} \cdot 100$$

$T$  = titrul soluției de complexon III (g/ml).

$n_1$  = volumul de soluție de complexon III folosit la determinarea  $Ca^{2+}$  (ml).

$n_2$  = volumul de soluție de complexon III folosit la determinarea  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  (ml).

$a$  = cantitatea de substanță de analizat din soluția titrată (g).

### Observații.

- Dacă în soluție  $Mg^{2+}$  se găsește într-o cantitate mai mare, după ce s-a determinat suma  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ , se precipită  $Ca^{2+}$  sub diferite forme ( $CaCO_3$ ,  $CaSO_3$ ,  $CaWO_4$ ) și după filtrare se determină  $Mg^{2+}$  în filtrat, la pH 10, în prezență de erio T.

-  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$  pot fi determinați în aceeași soluție în modul următor:

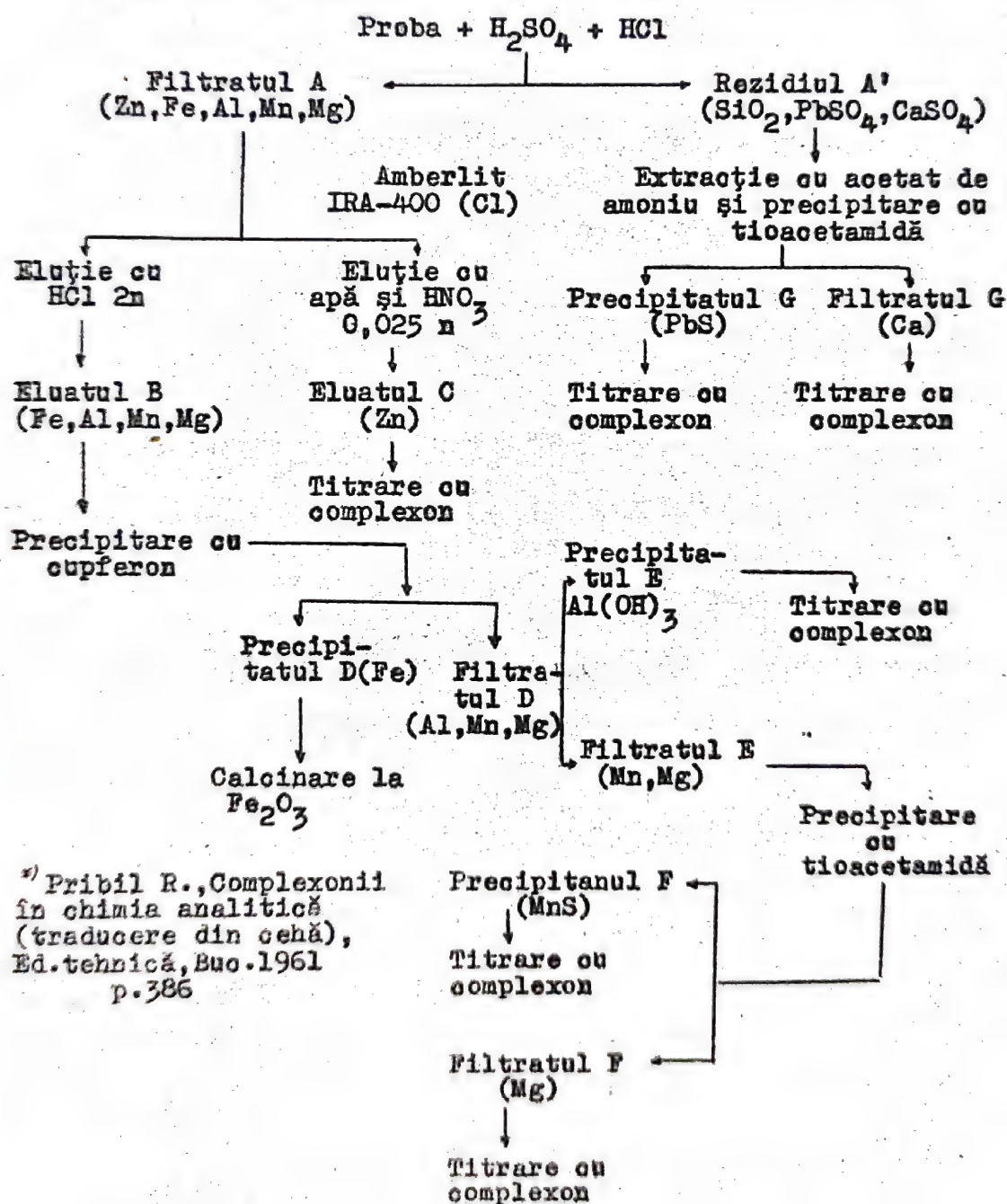
Se determină întâi  $Ca^{2+}$  la pH 13 cu complexon III în prezență de murexid. Apoi se distruge murexidul prin acidulare

slabă și încălzire ușoară pînă la decolorarea soluției. Se neutralizează cu NaOH, se aduce la pH 10 cu soluție tampon amoniacală și se titrează  $Mg^{2+}$  în prezență de eriocrom negru T.

#### 4.6. Analiza minereurilor de zinc și plumb complexonometric.

După Amin și Farah<sup>\*)</sup> analiza acestor minereuri reprezintă un exemplu de analiză complexonometrică aproape completă.

Schema de analiză este următoarea:



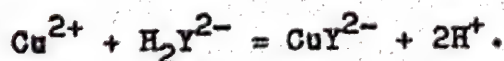
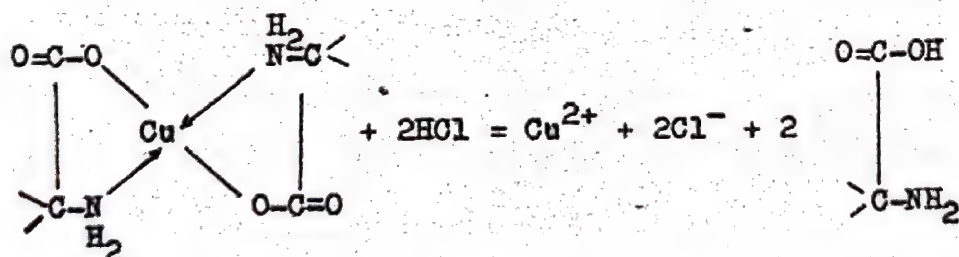
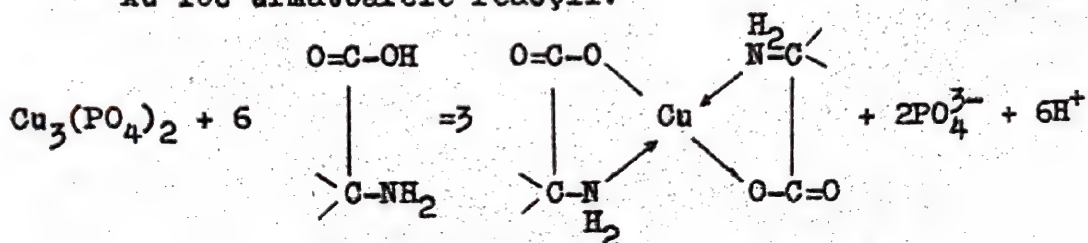


# DOZAREA SUBSTANTELOR ORGANICE - COMPLEXONOMETRIC.

Complexonometric, prin metode directe sau indirecte, pe lângă cationi și anioni anorganici, se pot doza și o serie de substanțe organice: - dioximele, hidrazida izonicotinică, esterii, aminoacizi, săruri cuaternare de amoniu, nitro- și nitroso-derivați, aldehide, hidroxilamina, hidrazina și derivații etc.

a) Dozarea aminoacizilor după reacția cu  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  (B. Buděšinský, 1957). Soluției aminoacidului i se adaugă o suspensie proaspăt scuturată de fosfat de cupru. Se scutură bine 1-2 minute, apoi se lasă 5 minute și se centrifughează 5 minute. Din soluția limpede de deasupra se pipetează 5-10 ml, se adaugă 1 ml HCl și 3 picături PAN (soluție etalonă 1%). Se titrează cuprul cu complexon III  $10^{-2}$  m până la virajul culorii de la roșu-violet la galben-verzui.

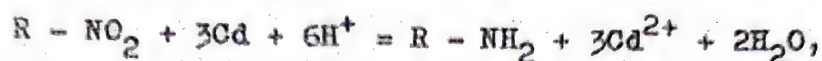
Au loc următoarele reacții:



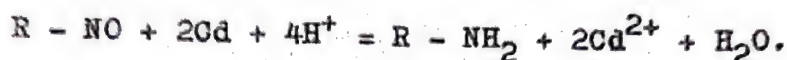
b) Metode bazate pe interacțiunea redox cu metalele sau cu complexonării metalelor.

1) Dozarea unor nitro- și nitrozoderivați (B. Buděšinský,

1957). Soluției metanolice care conține aproximativ 0,8 mvali substanță i se adaugă (la rece) 5 foițe de cadmiu metalic, apoi se îndepărtează aerul cu un curent de  $\text{CO}_2$ . Se adaugă 5 ml  $\text{HCl}$   $7 \cdot 10^{-1}$  m, se închide imediat flaconul și se scutură 60 minute. Are loc următoarea reacție:



respectiv

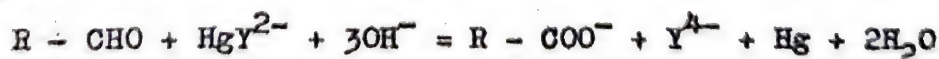


Se scoate dopul și se toarnă cât mai repede soluția de deasupra foițelor de cadmiu. Se spală de 3 ori cu apă, se neutralizează soluția cu  $\text{NaOH}$ , apoi se aduce la pH-10 cu tampon  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  și se titrează  $\text{Cd}^{2+}$  rezultat prin reducerea nitro-, respectiv nitrosoderivatului, cu complexon III  $5 \cdot 10^{-2}$  m, în prezență de erio T, până la virajul culorii de la roșu la albastru.

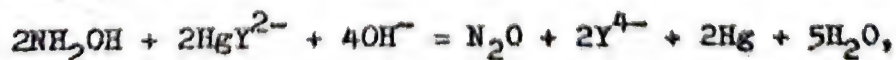
Se execută și o probă în alb, iar consumul de complexon III astfel stabilit se scade din volumul folosit de determinarea respectivă.

Prin această metodă se poate determina: nitrometanul, nitroetanul, nitrociclohexanul, nitrobenzenul, 4-nitrotoluenul, 2-nitrofenolul, acidul 4-nitrobezoic, cloramfenicolul, 1-nitrozo- 2-naftolul, nitrozobenzenul etc.

2) Dozarea aldehydelor, hidroxilaminei, hidrazinei și derivaților săi prin oxidarea cu  $\text{HgY}^{2-}$ . Aldehydele sînt oxidate de complexonatul mercuric după reacția:



iar hidroxilamina, hidrazina și derivații săi sînt oxidați după reacția:



respectiv



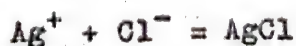


Se lucrează în moduri următor. Substanța cîntărită, corespunzătoare la 0,2-0,4 mvali aldehydă, respectiv hidroxilamină sau 0,1-0,2 mvali hidrazină sau derivat de hidrazină, se dizolvă sau se suspendă în 10 ml apă, se adaugă apoi 10 ml complexonată mercuric  $10^{-1}$  m (pentru preparare C.Liteanu, Volumetrie, ed.V-a, 1969, p.620) și n ml KOH 10 m după cum urmează: 5 pentru aldehyda formică, 1,5 pentru d-glucoză, d-galactoză, maltoză și lactoză, 5 pentru aldehyda benzoică, 0,2 pentru clorhidrat de hidroxilamină, 5 pentru sulfat de hidrazină, hidrazida izonicotinică și semicarbazidă și 2 pentru fenilhidrazină. Se agită la 20-25°C, 60 minute pentru aldehyde, 15 minute pentru hidroxilamină și fenilhidrazină, 30 minute pentru sulfat de hidrazină, 60 minute pentru semicarbazidă și 90 minute pentru hidrazida izonicotinică. În continuare se diluează cu 50 ml apă, se adaugă 50 mg amestec 1:100 de albastru de metiltimol cu  $\text{KNO}_3$  și  $\text{HNO}_3$  10 m pînă la trecerea culorii soluției de la albastru la galben. Se mai adaugă acum 1 g urotropină și se titrează complexonul III, rezultat prin reducerea complexonatului mercuric, cu o soluție de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$  m, pînă la trecerea culorii de la galben la albastru. Este necesar să se execute și o probă în alb, urmînd să se scadă volumul din soluția de  $\text{Pb}^{2+}$ , astfel stabilit, din volumul folosit la determinarea respectivă.

#### IV.5. Volumetria prin reacții de precipitare.

##### 5.1. Generalități

Această parte a volumetriei reunește metodele care se bazează pe reacții cu formare de precipitate în special ale ionului  $\text{Ag}^+$ , ca de exemplu:



În afara sărurilor de argint, pentru alte metode volume-

trice bazate pe reacții cu formare de precipitate se folosesc și alte săruri. Astfel cu soluții de azotat sau acetat de plumb se pot doza ionii  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ionul  $\text{PO}_4^{3-}$  se mai poate doza prin titrare cu  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  sau cu  $\text{MgCl}_2$ .

Tot prin reacții de precipitare se pot doza cationii:  $\text{Ag}^+$  (prin titrare cu cloruri, cu bromuri, cu ioduri sau cu tiocianati),  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  și  $\text{Pb}^{2+}$  (prin titrare cu ferrocianură de potasiu),  $\text{Ba}^{2+}$  (prin titrare cu sulfati),  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (prin tratare cu piridină și tiocianat în exoes, aceasta fiind apoi titrat cu  $\text{AgNO}_3$ ) etc.

Pentru ca o reacție cu formare de precipitat să poată fi folosită în volumetrie este necesar ca solubilitatea precipitatului să fie cât mai mică, în jurul punctului de echivalență să aibă loc o variație mare a concentrației ionului cu care se face titrarea sau a ionului care se precipită, viteza reacției de precipitare să fie mare, precipitatul obținut să aibă o compoziție bine determinată și sfârșitul titrării să fie pus ușor în evidență. Dacă aceste condiții nu sînt îndeplinite, titrarea se face cu erori care pot face ca reacția respectivă să devină inutilizabilă în volumetrie.

În cele ce urmează ne vom referi la metodele volumetrice care folosesc reacții cu formare de precipitate ale ionului  $\text{Ag}^+$ . Aceste metode sînt reunite în partea volumetriei numită argentometrie.

Prin metode argentometrice se pot doza ionii  $\text{Cl}^-$  (metodă cu cea mai mare importanță practică),  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  precum și piperazina și hidrazida izonicotinică.

Pentru sesizarea sfârșitului titrării, în argentometrie există diferite metode:

- observarea momentului cînd încetează formarea de pre-



cipitat (metoda Gay-Lussac);

- folosirea ca indicator a  $K_2Cr_2O_4$ , care în soluție neutră cu ioni de  $Ag^+$  în exces formează un precipitat roșu-cărămiziu (metoda Mohr);

- folosirea indicatorilor de adsorbție, în special fluoresceina și eozina (metoda Fajans);

- folosirea ca indicator a ionului  $Fe^{3+}$  (la titrarea excesului de  $AgNO_3$  cu  $SCN^-$ ) care cu ioni  $SCN^-$  în exces produce colorarea în roșu a soluției prin formarea ionului  $Fe(SCN)^{2+}$  (metoda Volhard).

Este evident că în cazul formării unui precipitat între indicator și ionul cu care se titrează, solubilitatea acestuia trebuie să fie mai mare decât cea a precipitatului format în urma reacției de titrare.

Apariția precipitatului colorat sau a produsului colorat solubil între indicator și ionul cu care se titrează, trebuie să aibă loc la punctul de echivalență sau cât mai aproape de punctul de echivalență. Pentru aceasta este necesară anumită concentrație a indicatorului în soluție, respectiv trebuie să se introducă o anumită cantitate de indicator la începutul titrării.

La prezentarea lucrărilor practice se va arăta și calculul cantității de indicator ce trebuie introdus în soluția de titrat, pentru ca schimbarea de culoare să aibă loc la punctul de echivalență.

Aici vom arăta cum se calculează diferite puncte de pe curba de titrare, reprezentată în coordonate grad de avansare a titrării - pag.

Să presupunem că se titrează  $V_1$  ml soluție de clorură cu concentrația  $c_1$  ioni g/l cu o soluție de azotat de argint cu



concentrația  $c_2$  ioni g/l. Pentru a trasa curba de titrare trebuie calculată concentrația ionilor de  $Ag^+$  și apoi  $p_{Ag}$  în diferite momente ale titrării.

Pînă la punctul de echivalență a titrării concentrația ionilor  $Ag^+$  este cea rezultată din dizolvarea precipitatului de  $AgCl$ , care se găsește în prezență de ioni  $Cl^-$  netitrați încă. Plecînd de la expresia produsului de solubilitate a  $AgCl$ , în care se înlocuiește concentrația ionului  $Cl^-$  cu valoarea ei în diferite momente ale titrării, se poate calcula concentrația ionilor de  $Ag^+$  și apoi  $p_{Ag}$ , astfel:

$$P_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] \text{ și } [Ag^+] = \frac{P_{AgCl}}{[Cl^-]} \text{ ioni g/l.}$$

Concentrația ionilor  $Cl^-$  se calculează în funcție de gradul de avansare a titrării, de concentrația inițială a soluției și de diluarea ei în momentul respectiv. Astfel, la un grad de titrare de  $f$  %, concentrația clorurii se micșorează datorită precipitării, devenind  $c_1 \cdot \frac{100-f}{100}$ ; dacă volumul soluției s-a mărit de la  $V_1$  la  $V_2$ , concentrația reală a ionului  $Cl^-$  din soluție este și mai mică și anume, este:

$$[Cl^-] = c_1 \cdot \frac{100 - f}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Ținînd cont că  $V_2$  este egal cu volumul inițial ( $V_1$ ) la care se adaugă volumul de soluție de azotat de argint și că acesta din urmă depinde de gradul de avansare al titrării și de raportul între concentrația inițială  $c_1$  a ionului  $Cl^-$  și concentrația  $c_2$  a soluției de azotat de argint, se poate scrie:

$$V_{AgCl} = V_1 \cdot \frac{f}{100} \cdot \frac{c_1}{c_2}; \quad V_2 = V_1 \left( 1 + \frac{f}{100} \cdot \frac{c_1}{c_2} \right),$$



$$[Cl^-] = C_1 \cdot \frac{100-f}{100} \cdot \frac{V_1}{V_1(1 + \frac{f}{100} \cdot \frac{C_1}{C_2})} = C_1 \cdot \frac{100-f}{100 + f \cdot \frac{C_1}{C_2}}$$

și deci:

$$[Ag^+] = \frac{P_{AgCl}}{C_1 \cdot \frac{100-f}{100 + f \cdot \frac{C_1}{C_2}}}$$

Astfel, la titrarea a 75 ml soluție de NaCl 0,03 N cu o soluție 0,1 N de  $AgNO_3$  pînă la 99% NaCl titrat:

$$[Ag^+] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{0,03 \cdot \frac{100-99}{100+99 \cdot \frac{0,03}{0,1}}} = 7,35 \cdot 10^{-7} \text{ ioni g/l}$$

și  $p_{Ag} = 6,13$ .

În momentul echivalenței concentrația ionului de  $Ag^+$  și cea a ionului  $Cl^-$  sînt egale. Din produsul de solubilitate, ținînd seama de acest fapt se scoate:

$$[Ag^+] = \sqrt{P_{AgCl}} = \sqrt{1,17 \cdot 10^{-10}} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

și  $p_{Ag} = 4,89$ .

După punctul de echivalență, concentrația ionilor de  $Ag^+$  se calculează din valoarea exoesului introdus, ținînd seama de concentrația soluției de azotat de argint și de diluare, adică după același raționament după care s-a calculat mai sus concentrația ionilor  $Cl^-$ . În acest caz, deoarece diferența  $100-f$  ar avea valoare negativă se ia diferența  $f-100$ .

$$[Ag^+] = C_2 \cdot \frac{f-100}{100 + f \cdot \frac{C_1}{C_2}} \text{ ioni g/l.}$$

Astfel, pentru exemplul de mai sus, la un grad de avansa-

re a titrării de 101%:

$$[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{101-100}{100+101 \cdot \frac{C_1}{C_2}} = 7,67 \cdot 10^{-4} \text{ ioni g/l}$$

și  $pAg = 3,115$ .

Foarte aproape de punctul de echivalență, pentru calculul exact al valorii  $pAg$  trebuie să se țină seama și de concentrația ionilor  $Ag^+$  și  $Cl^-$  rezultați din dizolvarea precipitatului de  $AgCl$ . Astfel, pentru exemplul de mai sus, când aproximativ 99,9% din ionul  $Cl^-$  a fost titrat, concentrația ionului  $Cl^-$  rămas netitrat ajunge aproape de același ordin de mărime cu concentrația ionului  $Cl^-$  rezultat din dizolvarea  $AgCl$ . Deci concentrația totală a ionului  $Cl^-$  în soluție este egală cu suma concentrațiilor ionului  $Cl^-$  netitrat încă și a ionului  $Cl^-$  provenit din dizolvarea  $AgCl$ :

$$[Cl^-]_{\text{total}} = [Cl^-]_{\text{netitrat}} + [Cl^-]_{AgCl}$$

După punctul de echivalență, la un exces de aproximativ 0,1% ioni  $Ag^+$ , concentrația totală în ion  $Ag^+$  este mai mare și anume:

$$[Ag^+]_{\text{total}} = [Ag^+]_{\text{exces}} + [Ag^+]_{AgCl}$$

Cele menționate mai sus sînt cu atît mai valabile, cu cît soluția care se titrează precum și soluția de reactiv sînt mai diluate.

Deoarece, în cadrul acestui manual nu putem trata și aceste probleme, recomandăm a se consulta bibliografia indicată la sfîrșitul manualului.

În mod analog se calculează punctele de pe curba de titrare a unei soluții cu ion de  $Ag^+$ , folosind ca reactiv o soluție de clorură. În acest caz forma curbei de titrare în coor-



nate: grad de avansare a titrării - pAg, este cea prezentată în fig.18 (curba plină) în timp ce pentru cazul precedent, forma curbei este cea trasată cu linie punctată (p.98.)

## 5.2. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI DE AZOTAT DE ARGINT

Soluția titrată de  $\text{AgNO}_3$  se folosește pentru dozarea anionilor și în special a halogenurilor, cianurilor și a tio-cianatilor.

Pentru obținerea unei soluții de  $\text{AgNO}_3$  de titru cunoscut se poate proceda în mai multe feluri, plecând de la:

- argint metalic pur: se cântărește exact o cantitate din acesta, în funcție de concentrația și volumul soluției ce se prepară, se dizolvă prin încălzire pe baie de apă într-un pahar în  $\text{HNO}_3$  cu densitatea 1,20 lipsit de clor și se evaporă până aproape de uscare, pentru îndepărtarea completă a oxizilor de azot rezultați. După răcire, se trece cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotat și se aduce la semn;

- azotat de argint: acesta este impurificat de obicei cu argint metalic, substanțe organice etc., și în plus conține apă. De aceea nu este potrivit ca substanță titrimetrică. Dacă totuși se găsește un azotat de argint care să nu conțină decât apă, se usucă la adăpost de praf, la o temperatură de  $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ . După răcire, se cântărește exact o cantitate în raport cu concentrația și volumul soluției care se prepară, se trece cantitativ, cu apă distilată, într-un flacon cotat și se aduce la semn.

Dacă azotatul de argint nu este suficient de pur, se prepară o soluție de concentrație în jurul celei dorite, cântărind azotatul cu aproximație și solvându-l într-un volum de apă distilată, aproximativ egal cu volumul de soluție ce trebuie pre-

parată. Titrul exact al soluției se determină printr-o metodă potrivită. Concentrația soluției de  $\text{AgNO}_3$  se poate micșora cu timpul, datorită acțiunii luminii și a substanțelor reducătoare din soluție. De aceea soluția de  $\text{AgNO}_3$  se păstrează în sticle brune, cu dop șlefuit (nu de plută) iar concentrația ei se verifică din timp în timp.

Prepararea soluției aproximativ 0,1 N de  $\text{AgNO}_3$ .

Masa echivalentă a  $\text{AgNO}_3$  fiind egală numeric cu masa sa moleculară, respectiv 169,888, pentru a prepara un litru de soluție 0,1 N trebuie să se cântărească  $0,1 \times 169,888 \text{ g AgNO}_3$ . Se cântăresc deci, la balanța tehnică, aproximativ 17 g  $\text{AgNO}_3$ , care se aduc într-o sticlă brună și se dizolvă în apă distilată. După dizolvare completă, se aduce volumul soluției la un litru cu apă distilată, apoi se agită bine pentru omogenizare.

Titrarea soluției de  $\text{AgNO}_3$ .

Este indicat ca titrul soluției de  $\text{AgNO}_3$  să se determine prin aceeași metodă prin care se face determinarea cu ajutorul acestei soluții, deoarece în felul acesta se compensează erorile sistematice ale metodei.

Astfel, dacă soluția de  $\text{AgNO}_3$  se folosește la determinarea halogenurilor în mediu neutru, titrul ei se determină cu clorură de sodiu p.a. cu masa echivalentă 58,443 sau clorură de potasiu p.a. cu masa echivalentă 74,555.

Sfârșitul titrării se poate determina prin diferite metode:

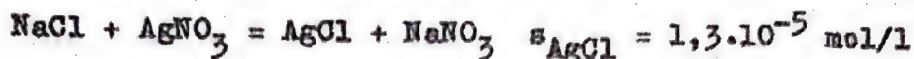
- folosind  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ca indicator (metoda Mohr),
- folosind fluoresceina ca indicator de adsorbție (metoda Fajans) etc.

Titrarea soluției de  $\text{AgNO}_3$ , folosind  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ca indicator.

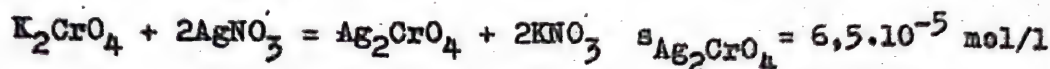
Soluția neutră de  $\text{NaCl}$ , se titrează cu soluția de  $\text{AgNO}_3$



din biuretă, în prezența  $K_2CrO_4$  ca indicator. Pînă la punctul de echivalență are loc reacția:



Ou un exces de  $AgNO_3$ ,  $K_2CrO_4$  precipită  $Ag_2CrO_4$  roșu-cărămiziu, după reacția:



Pentru ca precipitatul de  $Ag_2CrO_4$  să se producă în momentul echivalenței este necesar ca în soluție să existe o cantitate determinată de  $K_2CrO_4$ , care se calculează astfel:

$AgCl$  dizolvată, se găsește disociată după reacția:



În momentul echivalenței, concentrațiile ionilor  $Ag^+$  și  $Cl^-$  sînt egale:

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

După definiția produsului de solubilitate se poate scrie:

$$P_s = [Ag^+] [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]^2$$

De aici rezultă că în momentul echivalenței:

$$[Ag^+] = \sqrt{P_s(AgCl)} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

Pentru ca precipitatul de  $Ag_2CrO_4$  să se formeze, este necesar ca:  $[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = P_s(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ .

De aici se calculează concentrația ionilor de  $CrO_4^{2-}$  pentru care  $Ag_2CrO_4$  începe să se formeze în momentul echivalenței:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,3 \cdot 10^{-5})^2} = 6,47 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/l}$$

Presupunînd că în momentul echivalenței volumul soluției este de 100 ml, cantitatea de  $K_2CrO_4$  din soluție trebuie să fie:

$$6,47 \cdot 10^{-3} \cdot 194,2 \cdot \frac{100}{1000} = 0,125 \text{ g } K_2CrO_4$$

Dacă se folosește o soluție de  $K_2CrO_4$  de 5%, această cantitate se găsește în 2,5 ml.

Dar, în porțiunea de soluție unde ajunge soluția de  $AgNO_3$ , se formează  $Ag_2CrO_4$  chiar înainte de momentul echivalenței, însă la agitare acesta este descompus de ioni  $Cl^-$  încă neprecipitați, după reacția:  $Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$ .

Aproape de momentul echivalenței, când concentrația ionilor de  $Cl^-$  este mică, viteza reacției scade mult și de aceea trebuie ca soluția să se agite energic 5-7 secunde după fiecare adăugare de soluție de  $AgNO_3$ , avînd în vedere și faptul că o parte din ioni  $Cl^-$  sînt adsorbiți de precipitatul de  $AgCl$ .

Chiar în aceste condiții există posibilitatea ca persistența culorii datorită  $Ag_2CrO_4$  să aibă loc înainte de punctul de echivalență.

De aceea este recomandabil ca concentrația ionilor  $CrO_4^{2-}$  să fie puțin mai mică decît cea calculată mai înainte, deci să se ia numai 2 ml soluție 5% de  $K_2CrO_4$  pentru 100 ml soluție la sfîrșitul titrării.

Clorura de sodiu "pentru analiză" (p.a.) nu se poate folosi ca atare pentru titrarea soluției de  $AgNO_3$ , deoarece poate conține apă adsorbită datorită higroscopicității. Pentru eliminarea apei, clorura de sodiu p.a. se încălzește în capsulă sau creuzet de porțelan la 500-600°C pînă la greutate constantă și apoi se păstrează în exicator.

#### Modul de lucru.

Soluția din vasul de titrare, conținînd 0,15-0,20 g  $NaCl$ , se diluează la aproximativ 75 ml cu apă distilată, se tratează cu 2 ml soluție 5%  $K_2CrO_4$  și se titrează cu soluție de  $AgNO_3$  dintr-o biuretă, agitînd continuu și energic, mai ales spre sfîrșitul titrării, pînă cînd suspensia din vasul de titrare



se colorează în roz slab, culoare ce persistă și după agitare aproximativ 10 secunde.

Calculul titrului soluției de  $\text{AgNO}_3$

$$T = \frac{a \cdot 169,888}{n \cdot 58,454} \text{ g AgNO}_3/\text{ml}$$

în care:

a = cantitatea de NaCl pentru o titrare (g)

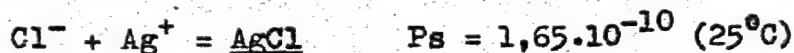
n = cantitatea de soluție  $\text{AgNO}_3$  folosită pentru titrarea celor a grame NaCl (ml).

### 5.3. DOZAREA CLORURILOR ÎN PREZENTA CROMATULUI

#### ALCALIN DREPT INDICATOR

-(METODA MOHR)-

Ionii  $\text{Cl}^-$  din soluția neutră sau slab alcalină, sînt precipitați prin adăugarea unei soluții de  $\text{AgNO}_3$ , sub formă de  $\text{AgCl}$  după reacția:



Ca indicator se utilizează  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  care la punctul de echivalență cu ionii de  $\text{Ag}^+$  în exoes, formează un precipitat roșu-cărămiziu de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  conform reacției:



Valoarea pH-ului trebuie să fie cuprinsă între 6,5-10,3. În soluții cu alcalinitate mare, ionii de  $\text{Ag}^+$  se separă sub formă de  $\text{Ag}_2\text{O}$  brun-negru. În soluții cu pH-ul mai mic de 6,5 au loc reacțiile:



Odată cu formarea ionilor de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  concentrația ionilor de  $\text{CrO}_4^{2-}$  nu mai este suficientă pentru a precipita cu un mic ex-

de  $\text{Ag}^+$ . În ambele cazuri se întrebunțează o cantitate mai mare de  $\text{AgNO}_3$ . Dacă soluția este acidă, se neutralizează cu  $\text{NaHCO}_3$  (lipsit de cloruri).

În prezența sărurilor de amoniu, titrarea nu se poate efectua la un pH mai mare de 7,2. Peste acest pH, în prezența sărurilor de amoniu, ionul  $\text{Ag}^+$  formează ionul complex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , rezultând, evident erori în plus, datorită consumului mărit de  $\text{AgNO}_3$ .

Prezența cationilor care cu ionii  $\text{CrO}_4^{2-}$  dau compoziții greu solubili la pH = 6-10 ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  etc.), împiedică titrarea. Același efect îl au și substanțele care formează cu ionul  $\text{Ag}^+$  precipitate sau complexe stabili la pH = 6,5-10.

Intrucât solubilitatea  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  crește cu temperatura, titrarea se conduce la rece.

#### Modul de lucru.

Din soluția probei de analizat se ia un volum măsurat exact (cu un conținut de  $\text{Cl}^-$  însoțit să consume la titrare între 25-30 ml soluție  $\text{AgNO}_3$  0,1 N) se diluează cu apă până la 75 ml, se adaugă 2 ml soluție 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  și se titrează cu o soluție de  $\text{AgNO}_3$  de titru cunoscut, picătură cu picătură și agitând continuu, până când precipitatul alb din flaconul de titrare se colorează în roz slab.

#### Calculul analizei.

Conținutul procentual de clor din proba analizată se calculează cu relația:

$$\text{Cl \%} = \frac{nT \cdot 35,457 \cdot 100}{a \cdot 169,888}$$

în care:

n = cantitatea de soluție de  $\text{AgNO}_3$  consumată la titrare (ml).



$T$  = titrul soluției de  $\text{AgNO}_3$  (g/ml).

$a$  = cantitatea de probă din soluția titrată (g).

#### 5.4. PREPARAREA SI TITRAREA UNEI SOLUTII APROXIMATIV

##### 0,1 N DE TIOCIANAT DE AMONIU

Soluțiile titrate de tiocianat de amoniu sînt folosite ca reactiv de dozare volumetrică a clorurilor, bromurilor, iodurilor, argintului etc.

$\text{NH}_4\text{SCN}$  datorită higroscopicității sale ridicate nu poate fi folosit ca substanță etalon la prepararea soluțiilor cu titru cunoscut. De aceea se prepară soluții de normalitate aproximativă. Pentru stabilirea exactă a titrului se folosește una din metodele: manganometrică, complexonometrică cu complexon III, argentometrică etc.

Metoda argentometrică este cea mai des folosită pentru stabilirea titrului soluțiilor de tiocianat, mai ales cînd acestea sînt folosite la metode volumetrice bazate pe reacții de precipitare.

##### Titarea soluției de $\text{NH}_4\text{SCN}$ prin metoda argentometrică.

Un volum bine determinat de soluție de  $\text{AgNO}_3$  de titru cunoscut, în prezența ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  drept indicator, în mediu azotic, se titrează cu soluția de tiocianat de amoniu din biuretă. Pînă la punctul de echivalență are loc reacția:



Echivalentul-gram al  $\text{NH}_4\text{SCN}$  este numeric egal cu masa lui moleculară ( $M = 76,12$ ).

La punctul final al titrării excesul de tiocianat va trece în prezența ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  în complexul  $\text{FeSCN}^{2+}$  colorat în roșu, care pentru concentrații mici de  $\text{SCN}^-$  este cel mai stabil

dintre complexii care se formează:



Deoarece ionii  $\text{Ag}^+$  sînt puternic adsorbiți la suprafața precipitatului de  $\text{AgSCN}$  punctul final al titrării va fi sesizat înaintea punctului de echivalență, respectiv cantitatea de  $\text{SCN}^-$  consumată va fi mai mică decît cea stoichiometrică necesară. De aceea este necesar ca în timpul titrării să se agite puternic soluția, mai ales în apropierea punctului de echivalență, pentru a ușura desprinderea ionilor de  $\text{Ag}^+$  adsorbiți care, reacționînd cu tiocianatul, micșorează în mod evident eroarea.

Eroarea metodei pentru condițiile adoptate la modul de lucru este cuprinsă între  $\pm 0,05\%$ .

Modul de lucru. Într-un flacon de titrare se introduce cu ajutorul unei biurete un volum de soluție titrată de  $\text{AgNO}_3$  astfel ca la titrare să se folosească între 30-40 ml soluție de tiocianat. Se acidulează cu 5-6 ml soluție de acid azotic cu  $D = 1,2$  sau cu 10 ml soluție 20% și se diluează cu apă la 60-70 ml. Se introduc 1-2 ml soluție alaun feric (40%) și se titrează cu soluție de tiocianat din biuretă agitînd puternic pînă la apariția unei colorații roz slab persistente.

#### Calculul titrului.

Titrul soluției de tiocianat se calculează cu relația:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 76,12}{169,888 \cdot n} \text{ g/ml, în care}$$

$n_1$  = cantitatea de soluție  $\text{AgNO}_3$  de titru cunoscut luată pentru o determinare (ml)

$T_1$  = titrul soluției de  $\text{AgNO}_3$  (g/ml)

$n$  = cantitatea de soluție de tiocianat folosită la o determinare (ml)



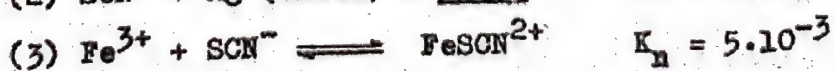
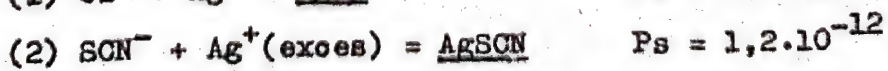
Observații.

1. În locul  $\text{NH}_4\text{SCN}$  se poate folosi în aceleași condiții  $\text{KSCN}$ , din care se cântăresc aproximativ 10 g pentru un litru soluție 0,1 N.
2. Ca indicator se poate folosi și  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . În acest caz pentru aceleași condiții se adaugă 1,5-2,5 ml soluție saturată de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .
3. Acidul azotic trebuie să fie lipsit de  $\text{Cl}^-$  și oxizi de azot. Ioni de  $\text{Cl}^-$  pot precipita  $\text{Ag}^+$ , iar oxizii de azot la diluare pot forma  $\text{HNO}_2$  care este oxidant pentru tiocianat.
4. Pentru a mări sensibilitatea reacției dintre  $\text{Fe}^{3+}$  și excesul de tiocianat, în scopul de a sesiza ușor sfârșitul titrării, se poate adăuga la soluție alcool etilic sau acetonă. Prin scăderea constantei dielectrice a solventului, scade și gradul de disociere al complexului  $\text{FeSCN}^{2+}$ . În același scop se poate adăuga eter care extrăgând într-un volum mic complexul colorat, sesizarea sfârșitului titrării va fi mai precisă.

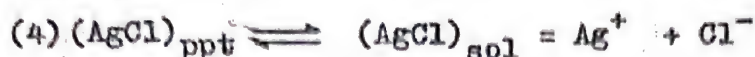
5.5. DOZAREA CLORURILOR PRIN PRECIPITARE CU UN EXCES DE  $\text{AgNO}_3$  ȘI RETITRAREA ACESTUIA CU TIOCIANAT ÎN PREZENȚA IONILOR  $\text{Fe}^{3+}$ .

(J.Volhard, 1878)

Metoda Volhard de dozare a clorurilor este o metodă indirectă întrucât la soluția de analizat se adaugă în exces un volum bine determinat de soluție de  $\text{AgNO}_3$ , care precipită cu ioni  $\text{Cl}^-$ , iar excesul de  $\text{AgNO}_3$  se titrează cu tiocianat în prezența ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  drept indicator. Au loc reacțiile:



Intrucît produsul de solubilitate al  $\text{AgSCN}$  este mult mai mic decît al  $\text{AgCl}$ , există posibilitatea ca după punctul de echivalență chiar pentru un exces foarte mic de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  echilibrul reacției:



să fie deplasat spre dreapta și metoda nu va mai da rezultate suficient de exacte, ceea ce rezultă din considerațiile următoare.

Să presupunem că 25 ml soluție 0,1 N de clorură s-au tratat cu 50 ml soluție 0,1 N de  $\text{AgNO}_3$  și excesul de  $\text{AgNO}_3$  s-a titrat pînă la echivalență cu 25 ml soluție 0,1 N de tiocianat. Volumul total al soluției în momentul echivalenței este de 100 ml.

În momentul echivalenței concentrația ionilor  $\text{SCN}^-$  este egală cu:

$$[\text{SCN}^-] = \sqrt{P_{\text{AgSCN}}} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ ioni g/l.}$$

Pentru ca culoarea roz slab a  $\text{FeSCN}^{2+}$  să fie vizibilă și să persiste este necesară, pentru o concentrație în ioni  $\text{Fe}^{3+}$  de  $10^{-2}$  ioni g/l, o concentrație în  $\text{SCN}^-$  de  $10^{-5}$  ioni g/l. Prin urmare trebuie adăugat un exces de soluție de tiocianat, încît concentrația ionilor  $\text{SCN}^-$  să ajungă la  $10^{-5}$  ioni g/l. Această concentrație se obține dacă se introduce 0,03 ml soluție 0,1 N de tiocianat pentru 100 ml soluție (se ține seama că 66% din ioni  $\text{SCN}^-$  introduși reacționează cu ioni  $\text{Fe}^{3+}$  pentru a forma complexul colorat  $\text{FeSCN}^{2+}$ ).

Dar în soluție se găsesc ioni de  $\text{Ag}^+$ , proveniți din precipitatul de  $\text{AgCl}$  dizolvat, a căror concentrație este:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{P_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l.}$$



În aceste condiții produsul concentrației ionilor  $\text{SCN}^-$  și  $\text{Ag}^+$  devine mai mare decât produsul de solubilitate al  $\text{AgSCN}$ :

$$[\text{SCN}^-] [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-10}$$

Prin urmare o parte din ionii  $\text{SCN}^-$  și  $\text{Ag}^+$  vor reacționa, formând precipitatul de  $\text{AgSCN}$ , concentrația ionilor  $\text{SCN}^-$  va scădea, echilibrul reacției (3) se va deplasa spre stînga și culoarea roz slab va dispărea.

În același timp, pentru a menține concentrația ionilor  $\text{Ag}^+$  în soluție astfel încît să fie realizat produsul de solubilitate al  $\text{AgCl}$ , echilibrul reacției (4) se va deplasa spre dreapta și o parte din precipitatul de  $\text{AgCl}$  se va dizolva.

Pentru a obține din nou culoarea roz slab se va adăuga iar soluție de tiocianat.

Dar aceasta va provoca din nou precipitarea de  $\text{AgSCN}$  și dizolvarea precipitatului de  $\text{AgCl}$ .

Titrarea va continua astfel, depășindu-se mult punctul de echivalență, pînă cînd în soluție, concentrația în ioni  $\text{SCN}^-$  fiind de  $10^{-5}$  ioni g/l, concentrațiile ionilor  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Ag}^+$  vor satisface produsul de solubilitate atît al  $\text{AgCl}$  cît și al  $\text{AgSCN}$ , adică pînă cînd:

$$[\text{SCN}^-] [\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ și } [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

Dar concentrația ionilor  $\text{Ag}^+$  este determinată de concentrația impusă a ionilor  $\text{SCN}^-$  ( $10^{-5}$  ioni g/l) și este:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{P_{\text{AgSCN}}}{10^{-5}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ ioni g/l.}$$

și deci,

$$[\text{Cl}^-] = \frac{P_{\text{AgCl}}}{1,2 \cdot 10^{-7}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1,2 \cdot 10^{-7}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g/l.}$$

Se va obține prin urmare o colorație roz slab persistentă când în soluție concentrația ionilor de  $\text{Cl}^-$  va fi  $1,4 \cdot 10^{-3}$  ioni g/l.

Pentru a calcula eroarea de titrare, trebuie calculată cantitatea de ioni g  $\text{Cl}^-$  la începutul și respectiv la sfârșitul titrării.

La începutul titrării (înainte de a introduce soluția de  $\text{AgNO}_3$ ) cantitatea de ioni g  $\text{Cl}^-$  este:

$$\frac{10^{-1} \cdot 25}{1000} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ ioni g}$$

La sfârșitul titrării (culeare roz slab persistentă) cantitatea de ioni g  $\text{Cl}^-$  din soluție este:

$$\frac{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1000} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ ioni g}$$

Eroarea de titrare este de:

$$\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 5,6\%$$

Având în vedere că viteza de dizolvare a precipitatului de  $\text{AgCl}$  este mică (mai ales dacă precipitatul este aglomerat), titrarea se va putea face cu o eroare mai mică decât cea calculată mai sus.

Pentru a evita solubilizarea precipitatului de  $\text{AgCl}$  și a obține rezultate mai precise este necesară fie separarea precipitatului de  $\text{AgCl}$  înaintea titrării cu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  cu prealabila desorbție a ionilor de  $\text{Ag}$  (vezi observațiile la sfârșitul referatului) fie adăugarea unui lichid (nitrobenzen) cu o constantă dielectrică mai mică decât a apei, care acoperind precipitatul cu o peliculă fină îi micșorează solubilitatea.



### Modul de lucru.

Soluția de analizat cu un volum de 25-30 ml și cu un conținut de aproximativ 0,1 g ioni  $\text{Cl}^-$  se acidulează cu  $\text{HNO}_3$  (soluția trebuie să fie 0,3-0,5 N în  $\text{HNO}_3$ , deci se adaugă 5 ml  $\text{HNO}_3$  d = 1,2 pentru 100 ml soluție) și se adaugă din biuretă 40-50 ml soluție de  $\text{AgNO}_3$  de titru cunoscut.

Se adaugă în continuare 3 ml nitrobenzen, 1-2 ml albastru feric și se agită energic pentru coagularea precipitatului. Excesul de  $\text{AgNO}_3$  se titrează cu o soluție de tiocianat de titru cunoscut până la o colorație roz-slab persistentă 5-10 secunde.

### Calculul rezultatelor analizei.

$$\text{Cl } \% = \left( \frac{n_1 T_1}{169,888} - \frac{n_2 T_2}{76,125} \right) \cdot \frac{35,45}{a} \cdot 100$$

a = cantitatea de substanță de analizat din soluția luată pentru o titrare (g).

$n_1$  = cantitatea de soluție de  $\text{AgNO}_3$  adăugată (ml).

$n_2$  = cantitatea de soluție de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  cu care s-a titrat excesul de  $\text{AgNO}_3$  (ml).

$T_1$  = titrul soluției de  $\text{AgNO}_3$  (g/ml).

$T_2$  = titrul soluției de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (g/ml).

### Observații.

1. Pentru evitarea decolorării indicatorului datorită dizolvării precipitatului de  $\text{AgCl}$ , se poate face precipitarea cu  $\text{AgNO}_3$  într-un flacon cotat, după care se aduce cu apă distilată la semn. După depunerea precipitatului se filtrează printr-un filtru uscat. Din filtrat se ia o parte în care se dozează excesul de  $\text{AgNO}_3$  cu tiocianat în prezența de ion  $\text{Fe}^{3+}$  ca indicator.

Si în acest caz apar erori în plus datorită reținerii prin adsorbție, de către precipitatul de  $\text{AgCl}$ , a unei cantități însemnate de ioni de  $\text{Ag}^+$  care nu se vor regăsi la titrarea cu tiocianat. Pentru a evita și acest neajuns se poate face desorbția prin spălare cu o soluție de  $\text{HNO}_3$  a precipitatului de  $\text{AgCl}$ .

2. Eroarea metodei variază funcție de varianta adoptată. Pentru cazul titrării fără izolarea precipitatului, aceasta este de aproximativ - 2% (fără adaos de nitrobenzen).

În cazul separării precipitatului fără desorbția ionilor de  $\text{Ag}^+$  eroarea ajunge până la +1%.

3. Metoda dă rezultate suficient de exacte numai pentru soluții mai concentrate de  $\text{Cl}^-$  (cel puțin  $10^{-2}$  M). Pentru soluții mai diluate exactitatea metodei scade.

#### B I B L I O G R A F I E

1. Croitoru V., Petrea D., Patroescu C., Cruceru D. - Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă, II (Volumetrie și Metode de separare), Universitatea București, 1970.
2. Liteanu C. - "Chimie analitică cantitativă - Volumetria", ed., 5-a, Ed. didactică și pedagogică, București 1969.



#### IV.6. TITRARI IN MEDIU NEAPOS.

(Extras din A.P.Kreşcov, L.N.Bikova şi H.A.Kazarian,  
Titrarea în mediu neapos, traducere din limba rusă,  
E.T. Bucureşti, 1969).

##### 6.1. Generalităţi.

Proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor solvite (solubilitatea, proprietăţile acido-bazice, redox, de complexare, etc.) sînt funcţii şi de natura şi proprietăţile dizolvanţilor.

Modificarea însuşirii substanţelor sub influenţa proprietăţilor fizice şi chimice ale dizolvanţilor neapoşi este folosită pe scară largă în practica chimiei analitice. Dizolvanţii neapoşi sînt folosiţi în cazurile cînd trebuie:

1. a) să se mărească solubilitatea substanţei analizate, care nu se dizolvă în apă şi în soluţiile apoase ale acizilor, bazelor, agenţilor de complexare etc., sau

b) cînd trebuie să se micşoreze solubilitatea substanţei uşor solubile în apă,

2. să se influenţeze tăria electroliţilor, care se schimbă în funcţie de natura dizolvanţilor ales sau a constantei sale dielectrice ( $\epsilon$ ),

3. să se treacă substanţa din starea de neionizare în cea de ionizare şi invers,

4. să se schimbe raportul dintre tăria acizilor, bazelor şi sărurilor,

5. să se micşoreze raportul dintre constanta de autoprotoliză ( $K_s$ ) a dizolvanţilor şi constanta de disociere a acidului sau bazei dizolvate  $pK_A + pK_B = pK_S$ , A-acid, B-bază, S-solvent/,

6. să se frîneze sau să se reducă la zero fenomenul de

solvoliză observate în procesul reacției, deoarece aceste fenomene exercită o influență negativă asupra stării echilibrului dinamic al componentelor care reacționează,

7. să se asigure acțiunea de diferențiere a mediului pentru a fi posibilă determinarea diferențiată a părților componente ale amestecurilor policomponente de analizat,

8. să se realizeze studiul proceselor chimico-analitice pentru valorile date ale constantei dielectrice a mediului, ceea ce are o mare importanță pentru determinarea caracterului curbelor titrării acido-bazice etc.

Principala superioritate a folosirii dizolvanților neapoși ca medii pentru dizolvarea diferitelor substanțe constă în posibilitatea titrării diferențiate a amestecurilor de electroliți, care, în soluție apoasă, se caracterizează prin valori apropiate ale  $pK$ -ului.

Prin metoda titrării acido-bazice în medii neapoase pot fi determinate foarte multe substanțe din cele mai diferite clase de combinații anorganice, organice (monomeri, polimeri etc.) și elemento-organice.

Metoda titrării în soluții neapoase este folosită pe larg pentru determinarea grupelor funcționale terminale ale combinațiilor macromoleculare la stabilirea masei moleculare.

În ultimul timp, reacțiile în solvenți neapoși se aplică nu numai în metodele clasice: alcalimetrice și acidimetrice, redox, de precipitare și formare de complecși, ci și în metodele speciale, ca cele de condensare, de adiție, de substituție etc.

La dezvoltarea teoriei chimiei analitice a soluțiilor neapoase un rol important l-au avut lucrările lui: Izmailov, Mișcenco, Skodin, Kreskov, Kolthoff, Charlot, Palith, Hall,



Gyenes, Kucharsky, Saforik, Huber ș.a.

## 6.2. Clasificarea dizolvanților neaposi.

Există două clasificări ale dizolvanților: după proprietățile lor donor-acceptoare, adică după natura participării în procesele interacțiunii acido-bazice, și după criteriul influenței lor asupra stării relative a electroliților, adică după capacitatea acestora de a modifica raportul dintre ioni-le electroliților.

După caracterul participării la procesul acido-bazic, toți dizolvanții se împart în două grupe: aprotici și protolitici.

Dizolvanții aprotici sînt combinații chimice cu caracter inert, ale căror molecule sînt practic incapabile să cedeze sau să accepte protoni; moleculele dizolvanților aprotici nu sînt ionizate. Acești dizolvanți nu intră în interacțiune protolitică cu substanța dizolvată, iar echilibrul acido-bazic din mediile lor se realizează fără o participare vizibilă a dizolvanțului. Dintre acești dizolvanți fac parte multe hidrocarburi (benzen, toluen, hexan ș.a.) și derivații lor halogenați (tetraclorură de carbon, clorform, diclorețan etc.).

Dizolvanții protolitici sînt combinații chimice capabile să cedeze sau să accepte protoni. Dizolvanții protolitici participă direct la interacțiunea acid-bază. Dintre aceștia fac parte toți dizolvanții care nu intră în prima grupă.

Împărțirea dizolvanților în aprotici și protolitici are, în mare măsură, un caracter convențional.

Dizolvanții protolitici pot fi împărțiți la rîndul lor în trei grupe: amfiprotici, protogeni (acizi) și protofili (bazici). Dizolvanții amfiprotici sînt combinații chimice cu caracter amfoter, care au rol de baze față de substanța care ma-

nifestă proprietăți acide și care, totodată, au rol de acizi față de substanțele care manifestă proprietăți bazice. Moleculele dizolvanților amfiprotici sînt capabile atât să cedeze cât să și accepte protoni. Din aceștia fac parte: alcoolii, ceto-  
nele, nitrilii și alți oțiva dizolvanți organici.

Dizolvanții protogeni sau acizi sînt combinații chimice cu caracter acid, ale căror molecule se deosebesc prin tendința lor netă de a ceda protoni. La dizolvanți acizi capacitatea de a ceda protoni depășește cu mult capacitatea de a-i adiționa. Moleculele acestui fel de dizolvanți pot să aditioneze protonii străini doar de la acizii tari, care se deosebesc printr-un caracter protogen pronunțat. Dintre dizolvanții protogeni fac parte acizii anhidrici: formic, acetic, propionic, sulfuric, precum și derivații halogenați lichizi.

Dizolvanții protofili sau bazici sînt combinații chimice cu caracter bazic, care au o afinitate marcantă față de proton.

La dizolvanții bazici, proprietățile acceptoare față de proton predomină asupra celor donore.

Valoarea cea mai mare a afinității protonice o manifestă ionii  $\text{NH}_2^-$  (419 kcal/ion-g) care întrec în acest sens ionii  $\text{OH}^-$  (383 kcal/ion-g). Dintre dizolvanții protofili fac parte: amoniacul lichid, piridina, hidrazina și alte amine.

După caracterul influenței exercitate de dizolvanți asupra tăriei relative a acizilor, bazelor și sărurilor și după capacitatea lor de a modifica raportul dintre tăriile electroliților, toți dizolvanții se împart în două grupe: de diferențiere și de nivelare. Dintre dizolvanții de nivelare fac parte aceia în mediul cărora tăriile diferiților acizi (baze, săruri) se egalează sau, mai exact, dizolvanții în care se menține raportul dintre tăria electroliților, caracteristic pentru se-



lutiile lor apoase. Dintre dizolvantii de diferențiere fac parte aceia în mediul cărora se manifestă o diferență considerabilă în tăria electrolitilor (acizilor, bazelor și sărurilor). În acești dizolvanți raporturile dintre tăriile electrolitilor sînt altele decît în apă. Nu trebuie să se facă confuzie între clasificarea dizolvanților în amfiprotici, acizi și bazici și clasificarea lor în dizolvanți de nivelare și de diferențiere, deoarece aceste clasificări sînt bazate pe însușiri principal diferite.

### 6.3. Clasificarea cazurilor de îmbunătățire a condițiilor de titrare în dizolvanți neaposi

Cazul I	Cazul II	Cazul III
Scăderea raportului $K_S/K_A$ sau $K_S/K_B$ la titrare	Scăderea raportului $K_{A2}/K_{A1}$ în dizolvantii de diferențiere la titrare	Scăderea raportului $K_{B2}/K_{B1}$ în dizolvantii de diferențiere la titrare
a) acizi tari, $K_S$ scade;	a) amestec de acizi minerali cu cei organici tari;	a) amestec de baze minerale cu cele organice tari;
b) acizi foarte slabi în dizolvanți bazici, $K_A$ crește;	b) amestec de acizi organici diferiți;	b) amestec de baze organice diferite;
c) baze foarte slabe în dizolvanți acizi, $K_B$ crește;	c) amestec de acizi minerali tari;	c) amestec de baze minerale tari;
d) substanțe amfotere, dacă sub influența dizolvantului neaposi:	d) acizi bibazici după treptele de disociere;	d) bazele bisocide după treptele de disociere;
$\frac{K_S}{K_A} \ll \frac{K_S}{K_B}$	e) săruri ale acizilor organici tari după dizlocuirea cu acid;	e) sărurile bazelor organice tari după dizlocuirea cu o bază
sau $\frac{K_S}{K_B} \ll \frac{K_S}{K_A}$	f) amestec de săruri.	

6.4. Factorii care influențează alegerea metodei de titrare acido-bazică după experiența catedrei de chimie analitică a Institutului de Tehnologie "D.I.Mendeleev" din Moscova se împart în trei grupe:

1. Factori legați de alegerea dizolventului, adică a mediului de efectuare a titrării acido-bazice.

Pentru titrarea unor combinații trebuie aleși dizolvanți în mediul cărora raportul  $\frac{K_S}{K_A}$  sau  $\frac{K_S}{K_B}$  este cel mai mic, iar pentru titrarea amestecurilor de electroliți trebuie să se aleagă dizolvanți cu proprietăți de diferențiere marcante, în care rapoartele  $\frac{K_{A2}}{K_{A1}}$  sau  $\frac{K_{B2}}{K_{B1}}$  ating cele mai mici valori.

2. Factori legați de alegerea soluției titrate a reactivului

Din grupa a doua fac parte factorii legați de alegerea soluției titrate a reactivului. După cum se știe, pentru obținerea unor puncte finale nete ale titrării, drept soluții titrate se utilizează soluțiile acizilor și bazelor tari. Această regulă este valabilă doar pentru titrarea vizuală și potențio-metrică, deoarece în cazul dat, un exces de soluție titrată provoacă o variație bruscă a concentrației ionilor de  $H^+$  în soluție, ceea ce duce la un salt destul de mare. În unele cazuri, la titrarea conductometrică și de înaltă frecvență a acizilor slabi, pot fi folosite ca soluții titrate, soluțiile bazelor slabe. Alegerea soluției titrate este determinată într-o măsură mare și de influența dizolventului asupra proprietăților produșilor de reacție.

3. Factori legați de alegerea metodei de determinare a punctului de echivalență. Această etapă este funcție de proprietățile fizico-chimice ale sistemului de determinat și prin-



cipala caracteristică a metodei.

### 5.5. Scara relativă a acidității dizolvanților neapoși.

Fiecare dizolvant se caracterizează printr-o mărime determinată a constantei de autoprotoliză ( $K_S$ ) care determină scara acidității dizolvanțului ( $pK_S$ ). Cu cât scara acidității este mai largă cu atât mai însemnate sînt salturile observate la titrarea în mediul unui astfel de dizolvant și cu atât mai mare posibilitatea titrării diferențiate a amestecurilor de electroliți.

Scara relativă a acidității unui dizolvant dat se exprimă prin numărul de milivolți rezultați prin scăderea potențialului de semineutralizare a hidroxidului de tetraetil-amoniu din potențialul de semineutralizare a acidului percloric, ca electroliți care ocupă pozițiile extreme pe scara acidității.

$$E_S = E_{1/2HAN} - E_{1/2B}$$

unde:

$E_S$  = scara relativă a acidității dizolvanțului, în mV

$E_{1/2HAN}$  = potențialul de semineutralizare a  $HClO_4$ , în mV

$E_{1/2B}$  = potențialul de semineutralizare a  $(C_2H_5)_4NOH$ ,  
în mV.

Valorile potențialelor de semineutralizare a acizilor și bazelor depind de mulți factori și, de aceea, determinarea scărilor relative a acidității fiecărui dizolvant s-a efectuat cu același sistem de soluții titrate: acid percloric-hidroxid de tetraetil-amoniu și cu același sistem de electrozi: sticlă-calomel saturat.

Un caz ideal ar fi acela în care soluțiile acidului percloric și a hidroxidului de tetraetil-amoniu s-ar prepara în mediul dizolvanțului studiat. Totuși, deși această condiție

este realizabilă, aproape pentru toate cazurile, în ceea ce privește acidul percloric și soluția de hidroxid de tetraetil-amoniu, din amonite aceste tehnici sau caracterul insolubilității hidroxidului de tetra-alehil-amoniu în unii disolvanți, s-a preparat în medii disolvanțului mixt: benzen-alcool metilic, care își găsește o largă aplicare la determinările titrimetrice în chimia analitică a soluțiilor neapoase.

Pentru determinarea potențialelor de semineutralizare a acidului percloric sau a hidroxidului de tetraetil-amoniu se prepară o soluție 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  în disolvanțul studiat și o soluție 0,1 M de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  în amestecul benzen-alcool metilic (5:1). Pentru titrare, se iau 25 ml de soluție 0,1 M de acid sau bază, care se adaugă la 25 ml disoluant studiat. Astfel, limita de aciditate a scării relative a acidității disolvanțului se determină ca potențialul de semineutralizare a unei soluții aproximativ 0,01 M de acid percloric în disolvanțul studiat la titrarea cu o soluție 0,1 M de hidroxid de tetraetil-amoniu. În momentul semineutralizării acidului percloric, disolvanțul studiat conține mai puțin de 5% vol. din amestecul benzen-metanol. Limita de bazicitate a scării relative a acidității disolvanțului se determină ca potențialul de semineutralizare a unei soluții aproximativ 0,01 M de hidroxid de tetraetil-amoniu în disolvanțul studiat care conține mai puțin de 10% amestec benzen-metanol.

Conținutul de umiditate din disolvanți variază în limite 0,2 până la 1%.

Valorile potențialelor de semineutralizare măsurate la intervale de timp diferențiate, variază în limitele  $\pm 10$  mV; această valoare poate fi considerată ca exprimând precizia cu care au fost măsurate scările relative de aciditate a disol-



vanților studiați.

Valorile scării relative a acidității alcoolilor, glicolilor, cetonelor, acetonitrilului, nitroderivaților, dimetilformamidei, piridinei și a dizolvanților miciți sînt date în tabelul 3.

Tabela 3

Dizolvantul	Constanta dielectrică	$pK_S$	$E_S$ , mV
Apă	80,0	14,00	510
Etilen glicol	37,7	15,60	620
Dietilen glicol	-	-	620
Alcool metilic	32,6	16,70	660
Alcool etilic	24,3	18,95	740
Alcool propilic	20,1	19,33	760
Alcool izopropilic	18,3	20,84	920
Alcool butilic	17,1	-	830
Alcool izobutilic	17,7	-	860
Alcool sec-butilic	15,8	-	910
Alcool tert-butilic	10,9	-	1110
Alcool amilic	13,9	-	800
Alcool. izoamilic	14,7	-	800
Alcool tert-amilic	5,8	-	1000
Alcool hexilic	13,3	-	760
Alcool octilic	10,3	-	770
Nitrobenzen	34,8	-	1070
Nitro-metan	35,9	-	1140
Acetonitril	37,5	26,5	1340
Acetonă	20,7	-	1350
Metil-etil-cetonă	18,5	-	1350

(continuare tab.3)

Dizolvanul	Constanta dielectrică	pK <sub>S</sub>	E <sub>S</sub> , mV
Metil-butil-cetonă	-	-	1290
Ciclohexanonă	18,3	-	1300
Acetofenonă	17,4	-	1260
Metil-benzil-cetonă	-	-	1040
Dimetilformamidă	27,0	18,00	1150
Piridină	12,3	-	710
Clorbenzen-alcool metilic (4:1)	11,0 <sup>x</sup>	-	820
Benzen-alcool metilic (4:1)	8,4 <sup>x</sup>	-	840
Clorbenzen-acetonitril (4:1)	12,0	-	1100
Benzen-acetonitril (4:1)	9,3 <sup>x</sup>	-	1120
Clorbenzen-acetonă (4:1)	8,6 <sup>x</sup>	-	1040
Benzen-acetonă (4:1)	6,0 <sup>x</sup>	-	1080

x = calculat după aditivitate.

Pentru titrarea diferențiată a amestecurilor de electroliți, ca medii trebuie utilizați dizolvanți ca: cetone, acetonitrili, nitro-metan, nitro-benzen, dimetil-formamidă și amestecuri de benzen sau cloroform cu cetone sau aceto-nitril. În mediul acestor dizolvanți se obțin cele mai nete salturi de titrare și se titrează diferențiat amestecurile multicomponente ale acizilor sau bazelor.

Adăugarea de hidrocarburi la alcooli contribuie la mărirea acțiunii lor de diferențiere.

#### 6.6. Aparatura și metodele de titrare în soluții neapoase.

Titarea în soluții neapoase se realizează de obicei prin semimicrometode. În literatura de specialitate sînt descrise de



asemenea cazurile de utilizare ale micro- și ultramicro-metodelor. Pentru titrare se folosește o instalație cu semimicro-biurete automate (fig.22) prevăzută cu un balon cu capacitatea de 1000 ml, în care se păstrează soluțiile titrate ale reacțiilor, și cu o biuretă cu capacitatea de 10 ml cu diviziuni de 0,02 ml.

Înainte de utilizare, biureta se spală cu un amestec cromo, apoi se clătește de mai multe ori cu apă de la robinet, cu apă distilată și apoi cu un dizolvent organic ușor volatil (de exemplu eter dietilic, alcool etilic etc.). Resturile de dizolvent se înlătură din biuretă prin suflare cu ajutorul unei pere de cauciuc; para se leagă printr-un filtru de sticlă de un tub cu robinet, prin care de obicei se introduce aer în balonul biuretei.

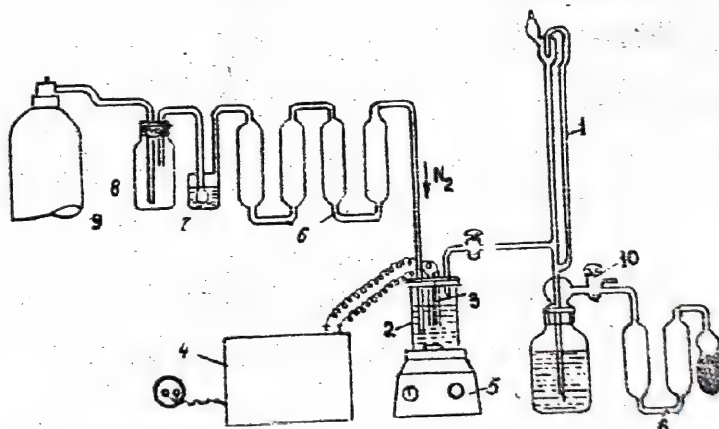


Fig.22. Schema instalației pentru titrarea potențimetrică:  
1 - semimicrobiuretă automată; 2 - pahar pentru titrare; 3 - electrozi; 4 - potențiomtru LP-5 sau LP-58;  
5 - agitator magnetico; 6 - coloane de uscare; 7 - vas barbotor; 8 - flacon intermediar; 9 - balon cu azot;  
10 - robinet

Orificiul superior al biuretei, spălat și uscat, se închide cu un tub umplut cu oale sodată și clorură de calciu

topită; în timpul funcționării, aerul pompat în biuretă trebuie să treacă printr-un sistem de coloane de uscare, umplute cu calce sodată și cu clorură de calciu topită. Robinetul biuretei se unge cu o unsoare hidrofobă (organică sau silicoorganică) care nu se dizolvă în dizolvanții folosiți pentru prepararea soluțiilor titrate.

La titrarea acido-bazică în soluțiile neapoase, se utilizează următoarele metode: vizuală, potențiometrică, conductometrică și de înaltă frecvență, spectrofotometrică și alte metode de determinare a punctului de echivalență.

#### Tittrarea vizuală.

Intr-o biuretă se pompează cu ajutorul unei pere de cauciuc 10 ml soluție de titrare, se elimină presiunea de exces și se stabilește nivelul soluției la diviziunea zero. Intr-un vas uscat (după spălare cu apă, vasul se clătește cu alcool sau cu un alt dizolvent neapos), se toarnă 25-40 ml dizolvent (în funcție de mărimea probei și se adaugă 2-3 picături de soluție de indicator; se neutralizează impuritățile acide sau bazice din dizolvent (după cum se titrează acizii sau bazele) cu indicatorul folosit, pînă la obținerea culorii care corespunde sfîrșitului titrării substanței analizate. Apoi, se introduce proba de analizat și se titrează pînă la virarea indicatorului, scăzînd din volumul total al soluției titrate volumul consumat la neutralizarea impurităților din dizolvent. Dacă substanța de analizat se ia sub formă de soluție, trebuie făcută o titrare martor a părții alicote respective din dizolvent, iar în calcule să se țină seama de consumul de soluție titrată folosit pentru proba martor.

Calcululele se fac pe cale obișnuită.



### Titrare potentionetrică.

Metoda se bazează pe măsurarea potențialului electrodului cufundat în soluția de analizat.

Intr-un pahar uscat se toarnă 25-40 ml dizolvant și se neutralizează impuritățile din dizolvant, folosind un indicator corespunzător (sau se efectuează o probă martor), apoi proba de analizat sau partea alicotă corespunzătoare a soluției se introduce în pahar și se cufundă electrozii; în prealabil electrozii se spală cu apă distilată, se clătesc apoi cu alcool și se usucă cu hîrtie de filtru. Soluția titrată din biuretă se adaugă în porțiuni de cîte 0,1 ml iar în apropierea punctului de echivalență, de cîte 0,02-0,05 ml. Omogenizarea se realizează cu ajutorul unui agitator magnetic; după adăugarea fiecărei porțiuni de soluție titrată se lasă să se stabilească potențialul și se notează indicațiile potențimetrului. Titarea se continuă pînă la stabilirea unui potențial constant.

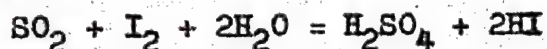
La titrarea acido-bazică în soluții neapoase, în majoritatea cazurilor se folosește ca electrod etalon (indicator) electrodul de sticlă, iar ca electrod de referință electrodul saturat de calomel. La titrarea acizilor și a bazelor foarte slabe, cînd adăsurile minime de apă în dizolvant fac ca salturile titrării să nu fie nete, soluția apoasă saturată de clorură de potasiu din electrodul de calomel se înlocuiește cu o soluție metanolică saturată de clorură de potasiu sau cu o soluție de clorură de potasiu în dizolvantul în care se efectuează titrarea.

Titarea acido-bazică în soluțiile neapoase se efectuează de asemenea și cu alte sisteme de electrozi, de exemplu ca electrozi etalon (indicatori) se folosesc: electrodul de chinonhidronă, de hidrogen, de stibiu, de grafit, de platină, de oxihidrogen, de hidrogen, de stibiu, de grafit, de platină, de oxihidrogen.

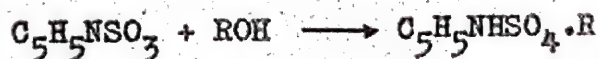
gen, precum și electrozi de alte metale prețioase, iar ca electrozi de referință, cel de clorură de argint ș.a. Indicațiile potențiometrului se notează, de obicei, fiind mai comod, după scara exprimată în milivolți, dar se folosește și scara de pH. După datele titrării se întocmește un grafic în coordonatele: E(mV) - volumul soluției titrate (ml) sau pH - volumul soluției titrate și se determină punctul de echivalență ca un punct de inflexiune. La titrarea amestecurilor de electroliți sau a acizilor polibazici și a bazelor poliacide, pe curba titrării se determină mai multe puncte de echivalență.

#### 6.7. Determinarea apei în dizolvanți.

Pentru determinarea conținutului de apă din dizolvanții organici se folosește foarte des metoda Fischer, bazată pe reducerea iodului de către bioxidul de sulf în prezență de apă:



Această reacție poate fi folosită pentru determinarea cantitativă a apei, numai în prezență de piridină și alcool:



#### Aparatura și reactivii.

Aparatul pentru titrare constă dintr-un vas pentru reactiv și o biuretă automată de 10 ml legată de vas printr-un tub de sticlă. Pentru ca reactivul să nu vină în contact cu umiditatea din aer, aparatul este prevăzut cu tuburi umplute cu clorură de calciu.

Vasul de titrare de 20-50 ml se astupă cu un dop prevăzut cu două orificii. Într-unul se introduce un tub cu clorură de calciu iar în celălalt, vârful biuretei.



După terminarea titrării, orificiul dopului se astupă cu o baghetă de sticlă.

#### Reactivi.

Alcoolul metilic care conține apă cel mult 3 g/l. Piridină care conține apă cel mult 2,5 g/l; iod cristalizat; bioxid de sulf.

Soluția iod-piridinică se prepară astfel: într-un vas de sticlă de culoare brună, bine uscat, cu capacitatea de 1000 ml, se introduc 250 ml alcool metilic deshidratat, 200 ml piridină deshidratată și se agită puternic. Apoi se adaugă cu precauție 76 g iod cristalizat și se agită din nou pînă la dizolvarea totală a iodului. Se adaugă alcool metilic pînă la 800-850 ml și se închide etanș vasul cu un dop de cauciuc prevăzut cu două tuburi; unul ajunge pînă la fundul vasului iar celălalt mai scurt, servește pentru eliminarea gazului. Vasul se cîntărește la balanța tehnică și se leagă la aparat pentru saturarea soluției preparate cu bioxid de sulf. Pentru saturare se folosește bioxid de sulf comprimat dintr-o bombă sau se obține bioxid de sulf prin descompunerea sulfitului de sodiu cu acid sulfuric concentrat. În ambele cazuri, gazul se usucă în prealabil trecîndu-l prin două vase de absorbție cu acid sulfuric concentrat, iar apoi prin vasul cu soluție iod-piridinică răcit cu gheață. Vasul se cîntărește periodic și se continuă saturarea pînă cînd creșterea în greutate ajunge la 60 g. Atunci se adaugă alcool metilic pînă la 1000 ml și se păstrează într-un vas de sticlă de culoare brună, închis ermetic.

Pentru determinarea cantitativă a apei se poate folosi în locul reactivului iod-piridinic, o soluție iod-acetat de sodiu, formată din iod, bioxid de sulf, acetat de sodiu și metanol.

Folosirea acestui reactiv se bazează tot pe reacția de

mai înainte. In acest caz, acizii sulfuric și iodhidric sînt legați de acetatul de sodiu. Reactivul este mai puțin otrăvitor decît cel iod-piridinic și nu are mirosul neplăcut al piridinei.

Soluția de iod în acetat de sodiu.

Intr-un vas de sticlă de culoare brună se introduce 700 ml alcool metilic, 63 g iod mojarat, 25 g iodură de sodiu anhidră și 85 g acetat de sodiu anhidru; se astupă vasul cu dop rodat și se agită amestecul pînă la totala dizolvare a iodului și a sărurilor.

Apoi, se saturează soluția cu bioxid de sulf, după metoda descrisă mai înainte, pînă cînd creșterea în greutate ajunge la 23 grame. După aceea, se adaugă alcool metilic pînă la 1000 ml, se agită și se păstrează într-un vas închis, din sticlă de culoare brună.

Stabilirea titrului soluției iod-piridinice.

Intr-un vas uscat de oca. 20 ml, cu greutate cunoscută, se cîntărește cu precizie 0,03-0,05 g apă (titrul soluției este de obicei de 0,002-0,003 g/ml) și se titrează cu soluția iod-piridinică pînă la viraj de la galben la roșu-brun.

Titrul soluției iod-piridinice se calculează după formula:

$$T = \frac{a}{V}$$

în care:

T = titrul soluției sau cantitatea de apă corespunzătoare la 1 ml soluție iod-piridinică,

a = cantitatea de apă luată la titrare (g),

V = volumul soluției iod-piridinice consumată pentru titrarea probei luate (ml).

Titrul soluției iod-piridinice trebuie verificat zilnic sau, în orice caz, o dată la două zile. La stabilirea titrului,



ca și la efectuarea analizelor, vasele folosite trebuie bine uscate, iar apoi păstrate în exicator.

#### Mersul analizei.

Intr-un vas cîntărit în prealabil, cu capacitatea de oca. 20 ml, uscat și răcit în exicator, se introduce prin orificiul din dop 5 ml din probă și se astupă imediat orificiul.

Vasul se cîntărește; prin orificiul din dop se introduce vârful biuretei și se titrează cu soluția iod-piridinică, adăugată în porțiuni mici. După adăugarea fiecărei porțiuni se astupă orificiul dopului, se agită bine și se așteaptă 1-2 minute pînă cînd soluția de deasupra precipitatului devine limpede. Sfîrșitul titrării are loc la virajul culorii soluției din galben în roșu-brun.

#### Calculul.

Conținutul de umiditate din dizolvant se calculează după formula:

$$H_2O \% = \frac{V_1 T}{a_1} \cdot 100$$

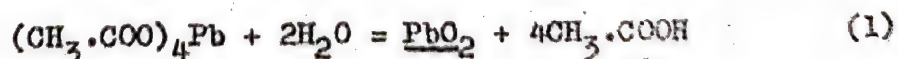
în care:

$V_1$  = volumul soluției iod-piridinice consumat la titrare (ml),

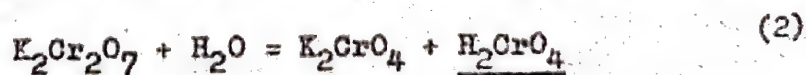
$T$  = titrul soluției iod-piridinice în apă (g/ml),

$a_1$  = greutatea probei (g).

În literatura de specialitate sînt date metode simple și rapide de determinarea apei în solvenți organici, în special prin metode colorimetrice. Așa de exemplu, în urma reacției:



absorbanța  $PbO_2$  se determină la 396-402 mμ (5 μg/2 ml) /C.D. Thompson, F.D.Bogor, R.T.Foley, *Analyt.Chem.*, 42, 1474 (1970)/.



Acidul cromic, solubil în solvenți organici, se determină colorimetric /C.L.Luke, Anal.Chem.Acta, 54, 415 (1971)/.

- Apa în solvenți organici se poate determina și în I.R.

#### 6.8. Determinarea fenolilor.

O probă din substanța inițială, conținând circa 0,3-0,5 mval substanță de determinat sau cota parte corespunzătoare din soluție, se introduce în paharul de titrare, în care se toarnă circa 25 ml metil-etil-oetonă uscată, neutralizată în prealabil, și se titrează vizual sau potențimetric cu soluție de hidroxid de tetraetil- sau tetrabutil-amoniu. În cazul titrării vizuale este folosit indicatorul azoviolet, punctul final al titrării corespunzând virajului indicatorului de la orange la albastru. Titrarea este efectuată într-un curent de azot uscat. Eroarea relativă a determinării este de  $\pm 2-3\%$ . Metoda permite să se efectueze determinarea fenolilor al căror  $pK(H_2O)$  este  $\leq 10$ .

#### 6.9. Determinarea grupelor funcționale terminale ale combinațiilor macromoleculare

Cea mai rapidă și comodă metodă de determinare a masei moleculare este cea bazată pe determinarea grupelor funcționale terminale. Metoda este aplicabilă, în general, pentru polimerii liniari, sintetizați din monomeri bifuncționali. Dacă fiecare moleculă are câte o singură grupă funcțională terminală, atunci numărul grupelor funcționale este egal cu numărul de molecule.

#### 6.10. Determinarea grupelor aminice din poliamide în mediu de fenol-alcool metilic.

O probă purificată de aproximativ 2 g polimer se cântărește și se introduce într-un pahar pentru dizolvare; se adaugă apei aproximativ 50 ml amestec fenol-alcool metilic, se fixează



Acidul cromic, solubil în solvenți organici, se determină colorimetric /C.L.Luke, Anal.Chem.Acta, 54, 415 (1971)/.

- Apa în solvenți organici se poate determina și în I.R.

#### 6.8. Determinarea fenolilor.

O probă din substanța inițială, conținând circa 0,3-0,5 mval substanță de determinat sau cota parte corespunzătoare din soluție, se introduce în paharul de titrare, în care se toarnă circa 25 ml metil-etil-cetonă uscată, neutralizată în prealabil, și se titrează vizual sau potențimetric cu soluție de hidroxid de tetraetil- sau tetrabutil-amoniu. În cazul titrării vizuale este folosit indicatorul azoviolet, punctul final al titrării corespunzând virajului indicatorului de la orange la albastru. Titrarea este efectuată într-un curent de azot uscat. Eroarea relativă a determinării este de  $\pm 2-3\%$ . Metoda permite să se efectueze determinarea fenolilor al căror  $pK(H_2O)$  este  $\leq 10$ .

#### 6.9. Determinarea grupelor funcționale terminale ale combinațiilor macromoleculare

Cea mai rapidă și comodă metodă de determinare a masei moleculare este cea bazată pe determinarea grupelor funcționale terminale. Metoda este aplicabilă, în general, pentru polimerii liniari, sintetizați din monomeri bifuncționali. Dacă fiecare moleculă are câte o singură grupă funcțională terminală, atunci numărul grupelor funcționale este egal cu numărul de molecule.

#### 6.10. Determinarea grupelor aminice din poliamide în mediu de fenol-alcool metilic.

O probă purificată de aproximativ 2 g polimer se cântărește și se introduce într-un pahar pentru dizolvare; se adaugă apei aproximativ 50 ml amestec fenol-alcool metilic, se fixează

la pahar un refrigerent ascendent și se încălzește paharul pe un reșou electric fixat la o temperatură încît dizolvantul să fiarbă lent. După dizolvarea polimerului, paharul se ia de pe reșou și, sub agitare continuă, se adaugă 5 ml de apă distilată și se lasă soluția să se răcească.

Titrarea se efectuează conductometric. Cuva pentru măsurarea conductivității electrice și aparatul pentru măsurarea rezistenței se aleg astfel încît să se poată măsura valori de ordinul a  $10.000 \Omega$ . Apoi se adaugă, în porțiuni de 0,3 ml, o soluție 0,05 N de HCl. Pe grafic calculele se efectuează obișnuit.

Soluția poate fi titrată de asemenea în prezență de indicator. În acest caz, în locul apei, se adaugă 0,2 ml soluție albastru de timol și se titrează cu o soluție 0,02 N de HCl pînă la virajul roz.

#### 6.11. DETERMINAREA ACIDULUI MALEIC.

În procesul de obținere a rășinilor poliesterice se utilizează deseori drept componentă acidă, acidul maleic și ftalic (anhidridele acestor acizi).

Determinările concentrației acidului maleic se pot face în soluții apoase sau în solvenți organici în cazul cînd în procesul tehnologic se folosește anhidrida ftalică, care nu este solubilă în apă.

##### a) Determinarea alcalimetrică a acidului maleic.

Pentru titrarea alcalimetrică a acidului maleic trebuie ținut seama că acesta este un acid bibazic nesaturat ( $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ) cu  $K_1 = 10^{-2}$  și  $K_2 = 5.5 \cdot 10^{-7}$ .

Aceasta înseamnă că în soluție acidul disociază un ion de hidrogen.

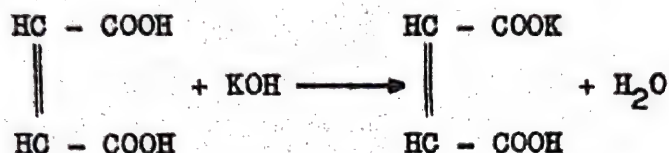
Raportul constantelor de disociere fiind:



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-2}}{5,5 \cdot 10^{-7}} = 0,18 \cdot 10^5 > 10^4$$

se poate titra deci destul de precis atât prima cât și a doua grupare COOH.

Reacția care are loc pînă la primul punct de echivalență este:



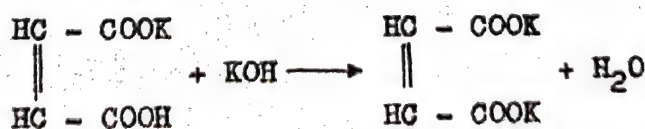
Pentru primul punct de echivalență concentrația ionilor de hidrogen și respectiv pH-ul se calculează cu relația cunoscută de la acizii polivalenți:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{10^{-2} \cdot 5,5 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-9}} = 7,4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,2$$

Pentru sesizarea acestui punct de echivalență se poate folosi ca indicator metileranjul, pînă la schimbarea culorii soluției în galben, sau verde de brom crezol (intervalul de viraj 3,8-5,4 culoare de aciditate galben, de bazicitate albastru) pînă la culoarea verde.

Dacă soluția se titrează mai departe cu hidroxid alcalin se neutralizează cea de a doua grupă carboxilică.



Se obține cel de al 2-lea punct de echivalență pentru care concentrația ionilor de  $\text{H}^+$  respectiv pH-ul se calculează cu relația folosită pentru titrarea acizilor slabi monovalenți cu baze tari:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,5 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-19}} = 3,31 \cdot 10^{-10}, \text{ pH} = 9,48$$

Pentru a pune în evidență acest punct de echivalență se poate folosi ca indicator fenolftaleina (interval de viraj 8,2-10) sau timolftaleina (interval de viraj 9,3-10, însoțită în mediul acid, albastru în mediul bazic).

#### Modul de lucru.

Se măsoară un volum din soluția ce conține acidul maleic (nu mai mult de 0,6 mval) se adaugă indicator (fenolftaleină sau timolftaleină) și se titrează cu KOH ambele grupe acide.

#### Calculul rezultatelor.

$$\% \text{ acid maleic} = \frac{58 \cdot n \cdot T \cdot V}{56,104 \cdot n_1 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

$n$  = ml soluție KOH folosiți pentru titrare;

$n_1$  = ml soluție acid maleic luați pentru o determinare;

$T$  = titrul soluției de KOH g/ml;

$V$  = volumul flaconului în care s-a preparat soluția ce conține acid maleic (ml);

$A$  = cantitatea de substanță dizolvată în volumul  $V$  (g).

#### b) Determinarea volumetrică a acidului maleic în solvenți organici.

Deoarece în procesele industriale de obținere a rășinilor poliesterice se folosește amestecul de anhidridă ftalică și maleică care nu sînt solubile în apă, se pune problema determinării acestora în solvenți organici. Determinarea se poate efectua volumetric cu o soluție metanolică de KOH folosind ca indicator albastrul de timol (virajul culorii de la roșu la verde) cînd se titrează ambele grupe acide.



c) Determinarea acidului maleic prin titrare potențio-  
metrică în solvenți organici.

În cazul când se folosește metoda potențiometrică de titrare, proba de analizat care conține acidul maleic, (nu mai mult de 0,6 mval) pentru o determinare) solvit în metil-etil-cetonă se titrează cu KOH soluție metanolioasă.

Înainte de titrare solvenții se neutralizează în prezență de albastru de timol.

Adăugarea soluției de KOH se face în porțiuni mici (0,2 ml) iar în jurul punctului de echivalență câte 0,05 ml.

Folosind metoda de titrare potențiometrică se pun în evidență cele două grupe acide.

Pentru ca saltul titrării corespunzătoare celei de a doua grupe carboxilice a acidului maleic să se obțină mai net, înaintea celui de al 2-lea punct de echivalență se adaugă apă în proporție de 1:4.

Se utilizează sistemul de electrozi calomel-chinhidronă.

Titrul soluției de KOH se stabilește cu acid benzoic în prezență de albastru de timol.

Modul de lucru.

Se măsoară un volum de soluție care conține acidul maleic (nu mai mult de 0,6 mval) se introduc electrozii și se măsoară potențialul soluției.

Se adaugă apoi soluția de KOH în porțiuni mici (câte 0,2 ml). Se agită 1/2 minut și se măsoară potențialul (diviziuni) după fiecare adăugare de reactiv.

Înainte de al 2-lea punct de echivalență se adaugă apă în proporție de 1:4.

Cu rezultatele obținute se întocmește graficul ml/diviziuni sau g/diviziuni.

Observații.

Deoarece în procesul tehnologic de preparare a rășinilor poliesterice se folosește amestecul de anhidridă ftalică și maleică, apare necesitatea determinării acestor componente în amestec. Prin metoda de titrare potențimetrică se pun în evidență atât anhidrida maleică (acidul) cât și cea ftalică (acidul ftalic) din amestec.

De asemeni punerea în evidență a celor două grupe  $\text{-COOH}$  ale acizilor maleic și respectiv ftalic se face mai exact prin titrare potențimetrică.



B I B L I O G R A F I E

- Kreşkov A.P., Bikeva L.N., Kazarian N.A., - Titrarea în mediu neapos, trad.limba rusă, E.T. Bucureşti, 1969.
- Kreşkov A.P., Talanta, 17, 1029 (1970).
- Kucharsky J., Šafařík L., Titration in Nonaqueous Solvents. Amsterdam-Londra-New York, 1964.
- Gyenes I., Titration in non-aqueous media, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
- A.P.Kreşkov, Starea actuală a teoriei şi practicii chimiei analitice a soluţiilor neapoase, St. Cerc.Chim. 19 (7), 737 (1971), Bucureşti.

CAPITOLUL V

GRAVIMETRIA



### V.1. Definiție.

Analiza gravimetrică sau gravimetria se bazează, în general, pe separarea unuia dintre componentii substanței de analizat sub forma unui precipitat de compoziție cunoscută și bine definită, care se cântărește ca atare sau după o prealabilă transformare într-un produs mai stabil. Din masa precipitatului sau compusului respectiv obținut, se deduce, prin calculul stoichiometric, cantitatea de component. Alteori prin acțiunea unui reactiv asupra substanței de analizat se degajă un gaz (de exemplu  $\text{CO}_2$ ), care se absoarbe într-un vas de absorbție cântărit. După absorbția gazului, vasul de absorbție se recântărește. Tot astfel, prin cântărirea substanței de analizat înainte și după încălzirea ei la o temperatură convenabilă, când are loc degajarea unui gaz sau a unei substanțe volatile, se trag concluzii asupra compoziției substanței de analizat.

Un capitol separat al gravimetriei îl constituie electroanaliza care se bazează pe depunerea elementului de dozat, folosind curentul electric, pe un electrod cântărit înainte și după electroliză.

Din cele expuse mai sus se poate observa că metodele gravimetrice sînt de lungă durată, mai ales cînd se analizează un compus mai complex și separarea componentului de dozat se face prin precipitare. Totuși, datorită preciziei lor, metodele gravimetrice sînt preferate atunci cînd ele sînt servesc pentru verificarea altor metode sau cînd, în scop științific, precizia determinării este mai importantă decît durata ei.

Pentru dozări în serie, la care operativitatea este mai importantă decît precizia rezultatelor, metodele gravimetrice,

cu unele excepții, nu se folosesc decât rar.

### 1.2. Ustensile și aparatura necesară pentru analiza gravimetrică.

Pentru analiza gravimetrică a unei substanțe se folosesc vase, ustensile de laborator și aparate confecționate din diferite materiale ca de exemplu: sticlă, porțelan, cuarț, platină, nichel, eșel, argint etc. Pe lângă modul de utilizare a acestor ustensile, este necesar să se cunoscă și proprietățile materialelor din care sînt confecționate, pentru a se evita, fie distrugerea lor, fie introducerea de erori datorate comportării lor, fie introducerea de erori datorate comportării acestor materiale față de reactivii întrebuițați. Ustensilele vor fi enumerate în ordinea utilizării lor la efectuarea unei analize gravimetrice.

1. Fiolele de cîntărire (fig.23), sînt vase cilindrice cu dop (capac) șlefuit, de diferite forme și capacități, și se folosesc pentru cîntărirea substanțelor care nu sînt stabile în aer sau sînt higroscopice.

Fiolele de cîntărire de formă joasă (raportul între diametrul și înălțime mai mare decît 1) se folosesc și pentru determinarea gravimetrică a umidității substanțelor.



2. Sticlele de ceas se folosesc pentru cîntărirea substanțelor stabile în aer și nehigroscopice. Se utilizează în acest scop sticle de ceas cu diametrul de 3-6 cm. Sticlele de ceas, cu diametrul corespunzător, se mai folosesc pentru acoperirea paharelor.

Fig.23



3. Borcănașe cu dop șlefuit de capacități diferite (25-100 ml) se folosesc pentru păstrarea substanțelor de analizat sau a reactivilor solizi. Pentru ca substanțele să-și păstreze compoziția, în special cele nestabile sau higroscopice, borcănașele trebuie ținute acoperite, pe cât posibil, tot timpul. Se scoate depul borcănașului numai atât timp cât este necesar să se ia din el cantitatea dorită de substanță, după care imediat se acoperă la loc. Pentru păstrarea substanțelor nestabile sub acțiunea luminii, se folosesc borcănașe de sticlă de culoare închisă, de obicei brună.

4. Lingurițe de sticlă, porțelan, mase plastice sau metal (nichelate) se folosesc pentru manipularea substanțelor și reactivilor solizi.

5. Pahare cilindrice cu olog, cu capacitatea de 250, 400 sau 600 ml se folosesc pentru prepararea soluției din substanța de analizat, precipitare, spălarea precipitatelor etc.

În analiza gravimetrică este mai indicat să se folosească pahare de formă joasă, care, la aceeași capacitate, au o suprafață totală interioară mai mică față de paharele cu formă înaltă.

6. Flacoanele ootate (vezi p. 66 )

7. Pipetele cu capacități de 1, 2, 5, 10, 25, 50 ml servesc la măsurarea precisă a volumelor de soluții (vezi p. 67 ).

8. Biuretele cu capacitate de 1, 3, 5, 10, 25, 50 și 100 ml servesc pentru măsurarea precisă a volumelor de soluție (vezi p. 60 ).

9. Baghete (vergele de sticlă cu diametrul de 3-5 mm) cu lungime de 15-20 cm, rotunjite la capete prin topire în flacără, se folosesc pentru agitarea soluțiilor. Pe bagheta ținută vertical, cu un capăt puțin deasupra unei soluții, se toarnă reactivii în pahare, atunci când nu se poate folosi o altă tehnică. Tot pe

baghetă se toarnă soluțiile în timpul filtrării. Pentru a se evita pierderile de soluție sau precipitat, se recomandă ca bagheta să rămână în pahar tot timpul analizei.

10. Pisetele (stropitoare, fig.24) din sticlă se folosesc pentru păstrarea apei distilate sau a unor soluții de spălare. Pentru apă distilată rece se folosesc pisete de 750-1000 ml, pentru apă fierbinte pisete de 500 ml și pentru soluții de spălare pisete de 250 ml. Pisetele pentru apă distilată fierbinte au gâtul înfășurat cu un strat de sfoară sau alt material termoizolant pentru a putea fi ușor manipulate.

Vârful pisetei se face mobil cu ajutorul unui tub de cauciuc. Diametrul interior al vârfului trebuie să fie de cel mult 1 mm, pentru a se obține o vină de lichid cât mai subțire, care este mai eficientă la spălările cantitative.

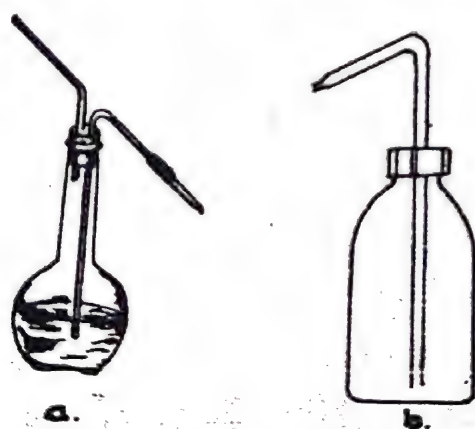


Fig.24

În unele cazuri se folosesc și pisete din material plastic (fig.24 b).

11. Site cu azbest 16 x 16 cm, se folosesc pentru încălzirea paharelor cu soluții. Este necesar ca, la terminarea încălzirii, să se scoată beoul de gaz de sub sită, pentru ca aceasta să nu se distrugă în timp prea scurt.

12. Tripliede cu înălțime potrivită cu a becurilor de gaz folosite, se utilizează, împreună cu sitele de azbest, pentru



încălzirea paharelor cu soluții. Distanța de la vârful becului de gaz la sita așezată pe trepied trebuie să fie de 6-10 cm. Trepiedele se mai utilizează ca suport pentru triunghiuri la calcinarea creuzetelor.

13. Cilindri gradați (menzuri) de 5, 10, 25, 50 ml servesc pentru măsurarea soluțiilor de reactivi sau a soluțiilor auxiliare folosite în analiza gravimetrică. Măsurarea volumelor de soluție cu cilindrul gradat e mult mai puțin precisă decât cu pipeta sau biureta. De aceea cilindrii gradați nu se folosesc niciodată pentru măsurători de precizie.

14. Pîlniile de sticlă pentru filtrare au diametrul superior de aproximativ 6 cm și unghiul conului de  $60^\circ$ . Pentru ușurarea filtrării, pîlniile folosite în gravimetrie au tubul lung de 15-20 cm, cu diametrul interior de 3-4 mm și cu o gîtuitură ceva mai jos de vârful conului. Lichidul care se scurge prin filtru formează o vîină continuă pe toată lungimea tubului și viteza de filtrare se mărește sensibil.

15. Hîrtie de filtru cantitativă, în rondela, cu diametrul de 9 sau 11 cm, lasă prin ardere o cantitate de cenușă mai mică de 0,1 mg, neinfluențînd practic greutatea precipitatului. Există mai multe tipuri de hîrtie de filtru: cu pori foarte mici, folosită pentru precipitatele cristaline, cu pori mijlocii, pentru precipitatele cu cristali mari sau precipitatele amorfe, și cu pori mari, pentru precipitatele gelatinoase. Deoarece diferitele tipuri de hîrtie de filtru nu se deosebesc ca aspect, este indicat ca rondela de hîrtie să se păstreze în cutiile respective, pe care este înscris diametrul, cantitatea de cenușă și porozitatea.

16. Inele de filtrare din oțel sau porțelan, cu diametrul corespunzător pîlniilor, servesc pentru fixarea pîlniilor în

timpul filtrării. Inelul se fixează pe un stativ din fier cu ajutorul unei mufe.

17. A. Creuzete de porțelan smălțuite, cu capac, de obicei de formă joasă se folosesc pentru arderea filtrului, calcinarea precipitatului și cîntărirea lui.

B. Creuzete Reese (fig.25) de porțelan nesmălțuite au un capac găurit și un tub pentru aducerea unui gaz, de exemplu hidrogen, atunci cînd calcinarea precipitatului trebuie efectuată în atmosferă reducătoare.

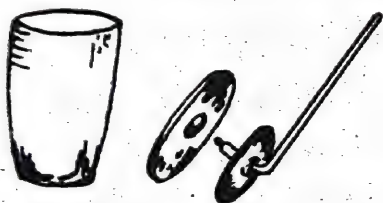


Fig.25



Fig.26

C. Creuzete filtrante de sticlă (fig.26) se întrebun-  
tează pentru filtrarea precipitatelor care se cîntăresc ca ata-  
re, după uscarea în etuvă sau în vid. Ele se notează cu litera  
"G" urmată de o cifră care indică porozitatea. Creuzetele cu  
indicele G-4 au porii foarte mici și se folosesc pentru preci-  
pitatele cristaline fine. Cele cu indicele G-3 au porii mijle-  
cii și se folosesc pentru precipitatele cu cristali mari sau  
precipitate amorfe. Creuzetele filtrante cu indicii G-2 și G-1  
au porii mari și respectiv foarte mari și se folosesc în cazuri  
speciale.

Datorită faptului că sub placa poroasă se poate face vid,  
filtrarea are loc mult mai repede decît în cazul folosirii hîr-  
tiei de filtru.



Creuzetele filtrante de sticlă nu se pot calcina, ci numai se usucă la etuvă.

D. Creuzetele filtrante de porțelan se folosesc în același scop ca și cele de sticlă. Ele sînt notate cu literele A, B etc. în funcție de mărimea lor și cu cifrele 1, 2 etc. în funcție de porozitate. Cifra 1 indică porozitatea cea mai mică. Cel mai des se folosesc creuzetele filtrante de porțelan cu indicii A-2, B-2.

Creuzetele filtrante de porțelan, după filtrare, se usucă la etuvă sau în vid. Pentru cazul cînd trebuie totuși calcinate, se folosește o capsulă specială de porțelan care protejează placa poroasă a creuzetului, în timpul calcinării.

E. Creuzetele Gooch sînt creuzete de porțelan al căror fund are multe găuri mici, cu diametrul 0,5-1 mm. Ele au cîte o rondelă de porțelan de asemenea găurită. Între fundul creuzetului și rondelă, precum și deasupra acesteia se pune, după o tehnică specială, un strat de azbest, care constituie mediul filtrant.

Pregătirea creuzetelor Gooch fiind foarte greoasă, ele sînt din ce în ce mai puțin folosite, fiind înlocuite tot mai mult cu creuzete filtrante de sticlă.

F. Creuzetele de platină se întrebuintează în același scop ca și creuzetele de porțelan, dar în special cînd se lucrează cu acid fluorhidric sau pentru dezagregarea minereurilor.

Pentru anumite dezagregări aloaline se folosesc creuzete de argint, nichel, oțel etc.

18. Clești pentru creuzete din oțel inoxidabil, oțel nichelat, alamă sau aluminiu servesc pentru manipularea creuzetelor. Pentru creuzetele de platină se folosesc clești cu

virfurile de platină.

19. Triunghiurile pentru creuzete sînt confecționate din sîrmă de oțel îmbrăcată în tuburi de șamotă, porțelan sau cuarț și servesc pentru susținerea creuzetelor în timpul calcinării.

20. Becurile de gaz model Bunsen sau Teclu, prevăzute cu tub de cauciuc pentru racordarea la rețeaua de gaz, se folosesc pentru încălzirea soluțiilor și calcinarea creuzetelor. Pentru calcinări la temperaturi mai ridicate se folosesc becurile tip Meker sau suflătoarele cu aer (sulfaiurile).

21. Exicatorarele (fig.27) cu placă de porțelan, cu diametrul interior de aproximativ 16 cm, servesc pentru păstrarea creuzetelor. În interior, exicatorarele au o substanță care absoarbe vaporii de apă (clorură de calciu anhidră, silicagel, acid sulfuric concentrat etc.).

Creuzetele se introduc în exicator calde. Prin răcire, în interior se produce un ușor vid. Cînd se deschide apoi exicatorul, aerul intră brusc, putînd sufla precipitatul din creuzet. Pentru a se evita aceasta, creuzetele, după introducerea în exicator, se acoperă cu capace. Mai practice sînt exicatorarele cu o tubulură laterală în care se fixează un dop cu un tub de sticlă cu robinet. Înainte de a deschide exicatorul, se deschide încet robinetul astfel că presiunea din interior să se

egaleze cu presiunea atmosferică. În acest fel se evită ratarea analizei tocmai la sfîrșitul ei. În exicatorarele cu tub lateral se pot usca în vid precipitatele filtrate prin creuzete filtrante.

Buza exicatorului și marginea capacului sînt șlefuite și se ung cu vaselină pentru ca închiderea exicatorului să se



Fig.27



facă cât mai bine. Închiderea și deschiderea exicatorului se execută prin alunecarea capacului și nu prin ridicarea lui. Când exicatorul se transportă dintr-un loc în altul, aceasta se face ținând exicatorul cu ambele mâini, apucând în același timp și exicatorul și capacul, pentru a evita alunecarea și spargerea capacului.

Placa de porțelan a exicatorului are 4-5 găuri de mărime potrivită în care se așează creuzetele.

22. Pîlnii speciale cu inel de cauciuc pentru fixarea creuzetelor filtrante.

23. Flacoane conice cu tub lateral, care se leagă la trompa de apă. La flacon se fixează cu ajutorul unui dop de cauciuc, pîlnia pentru creuzete filtrante.

24. Capsule de porțelan, cuarț sau platină se folosesc pentru evaporarea soluțiilor.

25. Hîrtie lucioasă pentru trecerea precipitatelor uscate de pe hîrtia de filtru în creuzet, de culoare albă pentru precipitatele colorate și de culoare închisă (sau neagră) pentru precipitatele albe sau de culoare deschisă.

26. Pensulă subțire de păr, pentru trecerea precipitatului de pe hîrtia lucioasă în creuzetul în care urmează să fie calcinat. Se poate înlocui cu o pană de găină care are fire numai pe distanța de 1 cm de la vîrf.

27. Băile de apă, de nisip sau de aer, se folosesc pentru încălzirea capsulelor sau paharelor cu soluții care trebuie evaporate.

28. Etuvele, de preferat electrice, cu regulator de temperatură, servesc pentru uscarea precipitatelor sau încălzirea substanțelor la o temperatură constantă.

29. Cuptoarele electrice tip creuzet sau cuptoarele cu

mufă se folosesc pentru calcinarea precipitatelor.

30. Balanțele tehnice cu care se pot cântări pînă la 2 kg, servesc pentru cîntărirea reactivilor solizi.

31. Balanțele analitice (p.99 ) cu care se poate cîntări pînă la 100-200 g cu precizie de aproximativ 0,1 mg servesc la cîntărirea substanțelor de analizat și a reactivilor din care se prepară soluții de concentrație exact determinată.

1.3. În continuare se dau unele noțiuni în ce privește proprietățile ~~materială~~ din care sînt confecționate ustensilele și aparatura prezentată mai înainte, adică sticla, porțelanul, platina, etc., deoarece, cunoscînd proprietățile materialelor, se pot evita unele erori la efectuarea analizei sau deteriorarea ustensilelor, în special a celor din metale prețioase.

Sticla obișnuită este atacată chiar de apă astfel că soluțiile păstrate în vase de sticlă, cu timpul conțin acid silicic și hidroxizi alcalini proveniți din hidroliza silicaților din care este constituită sticla. Soluțiile alcaline dizolvă sticla mult mai puternic și această acțiune se manifestă mai accentuat la cald. Soluțiile acide atacă sticla mai puțin decît apa curată, iar acțiunea soluțiilor de săruri depinde de natura ionilor din care este formată sarea.

Există sticlă mai rezistentă la acțiunea apei și a diferiților reactivi, sticlă din care se confecționează diverse ustensile de laborator. Astfel de sticlă este cea "de Jena" sau sticla "Pyrex" sau "Duran". Aceste tipuri de sticlă, pe lîngă rezistența față de diferiți reactivi chimici, au și un coeficient de dilatare foarte mic, înșit rezistă la variații rapide de temperatură de cîteva zeci de grade.

Porțelanul smălțuit este mai rezistent decît sticla la



acțiunea soluțiilor alcaline, atât la rece cât și la cald. Din el se confecționează capsule și creuzete. Deși are un coeficient de dilatare mic, încălzirea și răcirea vaselor de porțelan trebuie făcută treptat.

Platina este foarte folosită pentru confecționarea creuzetelor, capsulelor etc., datorită faptului că rezistența față de mulți reactivi este mare, suportă variații mari și rapide de temperatură și are un punct de topire foarte ridicat ( $1773^{\circ}\text{C}$ ).

Trebuie avut în vedere însă că platina este atacată de halogenii liberi. De aceea nu se folosesc vase de platină pentru substanțele care conțin sau pot dezvolta clor sau brom, cum sînt, de exemplu, soluțiile acide de halogenuri împreună cu oxidanți ca: acid azotic, permanganati, cromati, săruri ferice etc.

Nu se folosesc vase de platină pentru dezagregări cu hidroxizi alcalini, peroxizi, cianuri, care, reacționînd puternic cu platina, pot provoca chiar găurirea vaselor.

La temperatură înaltă, platina formează aliaje cu unele elemente ca: Ag, Au, C, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Fe, etc. și este atacată la suprafață. Aceste elemente rezultă din oxizii lor sau din unele săruri, prin încălzire la temperatură mai înaltă, sau sub acțiunea gazelor reducătoare din flacăra, mai ales a hidrogenului, care trece prin platina înroșită. De aceea nu se încălzesc în vase de platină metale, oxizi metalici ușor reductibili, săruri care se descompun ușor în elemente etc. Pentru același motiv vasele de platină nu se calcinează niciodată în flacăra reducătoare (luminoasă) sau în conul interior al flăcării becului de gaz.

Calcinarea vaselor de platină se face întotdeauna numai cu vârful flăcării incolore, oxidante, a becului de gaz.

În timpul calcinării, creuzetele de platină nu trebuie să fie în contact cu sîrma triunghiului. Aceasta trebuie să fie îmbrăcată în tub de porțelan sau mai bine în tub de cuarț. Creuzetul de platină fierbinte nu trebuie apucat cu cleștele de creuzete de fier, ci numai cu un clește cu vîrfurile de platină sau de nichel aurat.

Vasele de platină nu se încălzesc peste  $900^{\circ}\text{C}$ , deoarece peste această temperatură platina se volatilizează cu circa 0,3 mg pentru fiecare oră de calcinare.

Cuarțul este foarte stabil față de soluțiile acide, dar este atacat de soluțiile alcaline chiar la rece. La temperaturi ridicate, cuarțul reacționează cu toți oxizii bazici, cu acidul fosforic și acidul boric. Este foarte rezistent la variații mari și rapide de temperatură. Din cuarț se confecționează creuzete, capsule, pahare de laborator etc.

Creuzetele de nichel se folosesc la dezagregări cu hidroxizi alcalini, peroxizi și se pot încălzi la temperaturi mai ridicate decît cele de platină, nichelul fiind mai puțin volatil decît aceasta.

Vasele de argint sînt foarte rezistente față de soluțiile alcaline sau topiturile cu NaOH. Trebuie observat ca temperatura de încălzire să nu se apropie de punctul de topire a argintului ( $960^{\circ}\text{C}$ ).

#### 1.4. Curățirea vaselor.

Vasele folosite în gravimetrie, ca de altfel în toate analizele cantitative, trebuie să fie perfect curate.

Pentru curățirea vaselor de sticlă, porțelan sau cuarț, se folosesc diferite soluții de spălare. Cea mai utilizată în laborator este soluția de bicromat de potasiu (sodiu) în acid



sulfuric concentrat numită și amestec cromatic, care se prepară dizolvând 25 g bicromat de sodiu fin pulverizat sau 15 g anhidridă cromică în 500 ml acid sulfuric concentrat.

Acest amestec acționează mult mai bine la cald iar în cazul când obiectele nu se pot încălzi (pipete, biurete etc.), ele se lasă să stea cu acest amestec cromatic la rece mai multe ore sau chiar peste noapte. După spălare cu amestec cromatic, vasele se spală bine cu apă de la robinet și apoi cu apă distilată.

Amestecul cromatic trebuie să se manipuleze cu atenție deoarece, conținând acid sulfuric concentrat, distruge țesături, hîrtie, piele și poate provoca arsuri și răni în cazul când ajunge pe corp.

În același scop ca și amestecul cromatic, se poate folosi o soluție alcalină de permanganat de potasiu sau soluție de permanganat de potasiu în acid sulfuric. Această ultimă soluție trebuie folosită numai dacă vasele ce trebuie spălate nu conțin urme de alcool, benzină, sulfură de carbon sau alte substanțe organice, deoarece se pot produce explozii.

În cazul când vasele nu conțin urme de grăsimi, ele se pot spăla cu acizi tari concentrați, la rece sau la cald. Se mai pot folosi pentru spălare soluții de hidroxizi alcalini, soluții apoase de săpun etc., la rece sau la cald.

Creuzetele de porțelan sau creuzetele filtrante se curăță, în funcție de natura precipitatului care se află în creuzet (după ce cea mai mare parte din acesta s-a îndepărtat pe cale mecanică), folosind un reactiv care dizolvă precipitatul. Astfel, halogenurile de argint se dizolvă în cianuri alcaline sau în soluții de amoniac,  $Mg_2P_2O_7$  se dizolvă în HCl fierbinte,  $BaSO_4$  cu  $H_2SO_4$  concentrat etc. După aceea creuzetele se fierb

cu apă distilată iar cele filtrante se spală prin aspirație la trompă cu apă fierbinte.

Creuzetele de porțelan se mai pot curăți prin topirea în ele a unei mici cantități de piro-sulfat de potasiu.

Obiectele de platină se curăță mecanic, prin frecare cu carbonat de bariu umed, cu nisip de mare fin și cu granule rotunjite. Apoi se încălzește cu acid clorhidric (amestecul de acid azotic și acid clorhidric dizolvă platina). Dacă aceasta nu este suficient, se topește în ele  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ , borax sau un amestec de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și borax. Topitura, încă fluidă, se aruncă în cea mai mare parte iar ce a rămas pe pereții vasului se dizolvă în apă caldă. Se spală apoi bine cu apă, se șlefuieste cu nisip fin, se spală din nou cu apă și se oalcinează. Șlefuirea este necesară, deoarece, cu cât suprafața platinei este mai lucioasă, cu atât va fi mai puțin atacată de diferiți reactivi chimici și cu atât se va volatiliza mai puțin în timpul calcinării.

## 2. Precipitarea.

Problema principală care se pune în gravimetrie este de a separa cantitativ un anumit ion dintr-o soluție, prin adăugarea unui reactiv, care formează cu ionul de separat o combinație insolubilă numită precipitat. Acesta, după depunere, se separă de lichid prin filtrare. Pentru ca rezultatele obținute în urma analizei gravimetrice să fie cât mai precise, trebuie ca analiza să fie astfel condusă, încât să se obțină precipitate foarte pure, sub formă de granule cât mai mari, cu solubilitate cât mai mică și din care să se piardă cât mai puțin în timpul operațiilor ce urmează după precipitare.

Se știe că nu există substanțe absolut insolubile. Dacă o substanță foarte puțin solubilă se introduce în cantitate



suficientă în apă pură, o parte se va dizolva. În prima fază soluția obținută este nesaturată, apoi devine saturată. De aici înainte, dacă temperatura rămâne constantă, cantitatea de substanță dizolvată rămâne constantă. Restul substanței rămâne nedizolvată. Între soluția saturată și substanța nedizolvată există un echilibru dinamic: câte molecule de substanță se dizolvă tot atâtea molecule se separă din soluție.

Cantitatea de substanță dizolvată în unitatea de volum de soluție saturată a sa într-un solvent pur se numește solubilitate. Ea se exprimă de obicei prin cantitatea în grame de substanță din 100 g soluție saturată (solubilitate procentuală) sau prin cantitatea în moli din un litru soluție saturată (solubilitate molară). Solubilitatea unei substanțe în apă pură la o temperatură dată are o valoare constantă. Dacă substanța respectivă este un electrolit, așa cum se întâmplă în majoritatea cazurilor cu precipitatele, partea de substanță dizolvată se găsește disociată electrolitic.

Să considerăm un precipitat de forma  $A_xB_y$  în contact cu soluția saturată a sa în apă. Porțiunea dizolvată se găsește disociată electrolitic:



Dacă se notează cu  $S$  solubilitatea molară a precipitatului, se observă că concentrațiile ionilor formați prin disocieră sînt:

$$[A^{y-}] = x \cdot s \text{ ioni g/l și } [B^{x+}] = y \cdot s \text{ ioni g/l} \quad (2)$$

Produsul concentrației ionilor acestei substanțe este:

$$P_{A_xB_y} = [A^{y-}]^x \cdot [B^{x+}]^y = x^x y^y \cdot s^{(x+y)} \quad (3)$$

Deoarece  $x, y$  și  $s$  au valori constante pentru un anumit precipitat și la o temperatură dată, produsul  $P_{A_xB_y}$  are o va-

loare constantă și a fost numit de Ostwald, produs de solubilitate, fiind o constantă caracteristică a fiecărui precipitat.

Valoarea produsului de solubilitate se poate calcula cu relația (3) dacă se cunoaște solubilitatea molară  $s$  unui precipitat în apă pură. Din aceeași relație se poate deduce că:

$$s = \sqrt[(x+y)]{\frac{P_{A_xB_y}}{x^x \cdot y^y}} \quad (4)$$

relație cu care se poate calcula solubilitatea molară a unui precipitat dacă se cunoaște produsul său de solubilitate.

Deoarece la o temperatură dată, produsul de solubilitate are o valoare constantă, rezultă că orice variație a concentrației unui ion va provoca o variație a concentrației celuilalt ion, astfel încît produsul concentrațiilor ionilor în soluția saturată să rămînă constant și egal cu produsul de solubilitate.

Să considerăm de exemplu precipitatul de AgCl, cu produsul de solubilitate egal cu  $1,7 \cdot 10^{-10}$ , în contact cu soluția saturată a sa în apă pură. În soluția saturată de AgCl, produsul concentrațiilor ionilor de  $Ag^+$  și  $Cl^-$  este egal cu produsul de solubilitate al AgCl:

$$P_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} \quad (5)$$

Prin disocierea unei molecule de AgCl rezultă cîte un ion de  $Ag^+$  și respectiv  $Cl^-$  și deci concentrațiile ionice ale  $Ag^+$  și  $Cl^-$  sînt egale:

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

Rezultă că produsul de solubilitate se poate scrie:

$$P_{AgCl} = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2, \text{ de unde}$$



$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{P_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$  ioni g/l  
care provin din dizolvarea a  $1,3 \cdot 10^{-5}$  moli de AgCl în un litru apă pură.

Mărind concentrația ionilor de  $Ag^+$  la  $1,3 \cdot 10^{-2}$  ioni g/l, produsul concentrațiilor ionice devine:

$$P' = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,7 \cdot 10^{-7}$$

mai mare deci de  $10^3$  ori decât produsul de solubilitate. Înseamnă că soluția este suprasaturată în AgCl și, pentru ca  $P'$  să ajungă egal cu  $P_{AgCl}$ , trebuie ca o parte din ionii de  $Ag^+$  și  $Cl^-$  să se separe din soluție sub formă de precipitat. Este ușor de văzut că produsul concentrațiilor ionice este egal cu produsul de solubilitate, când:

$$[Cl^-] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ ioni g/l}$$

care corespunde la  $1,3 \cdot 10^{-8}$  moli AgCl dizolvată. Se poate observa că solubilitatea AgCl s-a micșorat de  $10^3$  ori prin mărirea tot de atâtea ori a concentrației ionilor de  $Ag^+$ .

Aceste considerații permit să se tragă concluzia că solubilitatea unui precipitat se poate micșora dacă se adaugă un exces convenabil de reactiv precipitant. Acest exces poate fi foarte mic pentru precipitatele foarte greu solubile, dar trebuie să fie foarte mare (până la 50% și uneori 200-500% din cantitatea de reactiv necesară precipitării stoichiometrice) pentru precipitatele mai ușor solubile.

În ce privește forma lor, precipitatele pot fi: cleioase, gelatinoase, floconoase, compacte (acestea sînt cele mai greu de spălat și filtrat), brînzoase, pulverulente, grăunțoase (cele mai ușor de spălat), cristaline, mătăsoase etc.

Precipitarea este un proces complicat, care are loc în mai multe faze:

1. La adăugarea unor cantități foarte mici de reactiv se formează o soluție a precipitatului. La început această soluție este nesaturată și pe măsura adăugării reactivului, ea devine saturată și apoi suprasaturată.
2. În soluția suprasaturată, prin asocierea unui număr de ioni ai substanței ce urmează să precipite, se formează germeii de cristalizare, al căror număr depinde de gradul de suprasaturare al soluției.
3. Germenii de cristalizare cresc, prin fixare de noi ioni, până la mărimea particulelor coloidale.
4. Particulele coloidale se unesc în agregate mai mari și formează microcristale.
5. Microcristalele se măresc, prin fixare de ioni ai substanței ce va precipita, formând macrocristale.
6. După terminarea precipitării (introducerea reactivului) prin ședere, macrocristalele se măresc pe seama microcristalelor.

Precipitarea trebuie să se facă, pe cât posibil, numai în pahare, deoarece astfel se poate observa mai ușor dacă precipitarea s-a sfârșit sau dacă precipitatul a fost adus cantitativ pe filtru. Precipitarea în capsule de porțelan se efectuează în sau cu soluții puternic alcaline care atacă mult mai greu glazura porțelanului, evitându-se astfel impurificarea precipitatului.

Volumul soluției în care se face precipitarea se ia totdeauna în raport cu solubilitatea precipitatului. În general, nu trebuie să depășească 100-150 ml.

Înainte de precipitării, soluția de analizat trebuie în-



călzită, uneori chiar la fierbere, pentru a favoriza coagularea precipitatului și obținerea unui precipitat pe cât posibil mai pur.

Reactivul de precipitare se adaugă picătură cu picătură (cu o pipetă, biuretă, sticlă picurătoare etc.) pentru a nu se forma mulți germeni de precipitare și deci pentru a se obține un precipitat cu particule mari, mai ușor de filtrat și spălat. Reactivul precipitant, ca de altfel orice soluție, se introduce în soluția de analizat turnându-l pe baghetă, pe pereții paharului sau se picură de la mică înălțime deasupra soluției din pahar, pentru a se evita pierderi prin stropire.

În timpul adăugării reactivului de precipitare, soluția de analizat se agită continuu cu bagheta pentru a evita supra-saturarea puternică locală, care ar duce la formarea de precipitate cu particule mici, greu de filtrat și spălat. Se evită frecarea pereților paharului cu bagheta, deoarece precipitatele cristaline se prind pe pereți și desprinderea mecanică, pentru a aduce precipitatul cantitativ pe filtru, se efectuează greu. La frecarea puternică a pereților paharului, atât bagheta cât și sticla paharului se pot roade, iar sfărâmurile rezultate impurifică precipitatul, ducând la erori.

Sfârșitul precipitării se observă dacă se lasă precipitatul să se depună și în soluția limpede de deasupra lui se adaugă câteva picături de reactiv. Dacă după un oarecare timp de așteptare nu se produce nici o cât de ușoară opalescență, precipitarea se consideră terminată. În unele cazuri, sfârșitul precipitării se poate observa pe baza unor proprietăți pe care le prezintă soluția cu precipitat, datorate excesului mic de reactiv: miros (la precipitarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  cu soluție de  $\text{NH}_3$ ) culoare (la precipitarea  $\text{PbCrO}_4$  cu soluția de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). După



terminarea precipitării, soluția cu precipitat se lasă să stea cîtva timp pe o baie de apă. Prin ședere la cald precipitatele cristaline sau amorfе se transformă în precipitate cu cristale sau granule mai mari, deci mai ușor de filtrat și mai puțin solubile prin spălare. Unele precipitate floconease trec, prin ședere la cald, în formă cristalină. Această evoluție a precipitatelor (învechirea, îmbătrînirea) are loc prin încălzire și în același timp și prin agitare ușoară.

În unele cazuri precipitarea cantitativă este favorizată de prezența anumitor substanțe în mediul de precipitare. Astfel un adaos de alcool produce precipitarea completă a  $PbSO_4$  sau a  $CaSO_4$  care în soluție apoasă sînt relativ solubile.

#### 2.1. Impurificarea precipitatelor în timpul formării lor.

În timpul formării precipitatelor, acestea se pot impurifica, ceea ce poate duce la erori mari în determinările gravimetrice. Trebuie cunoscute cauzele, precum și posibilitățile de a evita impurificările sau a îndepărta impuritățile, în vederea obținerii de rezultate cît mai exacte. Precipitatele se pot impurifica prin adsorbție adică prin reținerea pe suprafața particulelor de precipitat a ionilor străini care se găsesc în soluție. Adsorbția este cu atît mai mare cu cît suprafața precipitatului este mai mare; ea se manifestă mai puternic la precipitatele gelatinoase și mult mai puțin la precipitatele cristaline cu cristali mari. Adsorbția se micșorează mult dacă soluția cu precipitat este fierbinte. De aceea, în general, precipitarea se execută după încălzirea soluțiilor aproape la fierbere.

Un precipitat adsoarbe de preferință propriii săi ioni, înaintea altor ioni care s-ar găsi în soluție. Ioni polivalenți sînt adsorbiți mai ușor decît cei monovalenți, iar cînd



ionii au aceeași sarcină, ionii cu număr de ordine mai mare se adsorb mai puternic decât ionii cu număr de ordine mai mic (regula lui Schultze-Hardy).

Ionii de  $H^+$  deplasează toți ceilalți ioni adsorbiți, indiferent de sarcina și numărul lor de ordine.

De aceea, dacă precipitatul nu este solubil în acizi, precipitarea se face în soluții acidulate iar spălarea precipitatului se execută cu apă acidulată.

Echilibrul de adsorbție depinde și de concentrația ionilor din soluția în care se face precipitarea precum și de concentrația ionilor de reactiv la sfârșitul precipitării.

Cu cât soluția este mai concentrată, cu atât numărul de ioni adsorbiți crește și precipitatul obținut este mai impur. De aceea se recomandă ca precipitățile pentru dozări gravimetrice, să se facă în soluții diluate, cu un exces mic de reactiv, ținându-se bineînțeles seama de solubilitatea precipitatului.

În general ionii adsorbiți se pot îndepărta în cea mai mare parte prin spălarea precipitatului cu o soluție de spălare potrivită. Dacă în timpul precipitării soluția de analizat este rece sau reactivul se adaugă în cantități mari deodată sau soluția nu se agită suficient, particulele de precipitat cresc repede, înglobând ionii adsorbiți; se produce impurificarea precipitatelor prin includere (ocluziune). Alteori, precipitatele se impurifică prin coprecipitare, adică precipitatele rețin din soluție combinații care, în condiții asemănătoare, sînt solubile.

Eliminarea substanțelor reținute prin includere sau coprecipitare nu se poate face, decât rareori, prin spălare. Pentru evitarea impurificării precipitatelor, datorită acestor fenomene, este necesar ca înainte de precipitare, ionii care

pot impurifica precipitatele să fie îndepărtați din soluție. Uneori este suficient ca, după obținerea precipitatului, acesta să se dizolve într-un dizolvant convenabil și după diluare corespunzătoare, să se facă o reprecipitare. Precipitatul obținut astfel este mult mai puțin impurificat.

Pentru evitarea impurificării precipitatelor prin ocuziune sau prin coprecipitare, este deci, recomandabil să se îndepărteze din soluție ionii care ar putea impurifica precipitatele, să se execute precipitarea în soluții diluate, la cald, să se adauge reactivul precipitant picătură cu picătură și să se agite soluția în tot timpul precipitării.

Unele substanțe, care, în condiții corespunzătoare, se separă sub formă de precipitate amorfe sau gelatinoase, au tendința de a forma soluții coloidale (sisteme disperse, asemănătoare soluțiilor adevărate, dar în care substanța dizolvată se găsește sub formă de particule cu dimensiuni cuprinse între 1  $\mu$  și 100  $\mu$ ). Particulele coloidale trec prin medii de filtrare obișnuite și se pot obține mari erori în determinările gravimetrice.

Prin unirea particulelor coloidale între ele se formează agregate mai mari, care se separă din soluție sub formă de precipitate. Acest fenomen se numește coagulare sau floculare. Coagularea este favorizată de ridicarea temperaturii și de introducerea unor electroliți tari. În timpul coagulării precipitatele se impurifică prin adsorbție sau prin coprecipitare. În consecință trebuie evitată în determinările gravimetrice formarea soluțiilor coloidale. De aceea înainte de precipitare este indicat să se înălzească soluția aproape de fierbere și să se introducă în ea un electrolit, care bineînțeles nu trebuie să aibă nici o acțiune asupra precipitatului format.



## 2.2. Filtrarea precipitatelor.

După obținerea precipitatului, el trebuie separat din soluția în care se găsește. În acest scop se întrebuintează diferite materiale filtrante: hîrtie, porțelan poros, sticlă poroasă, azbest, etc. Poriile filtrelor trebuie să fie mai mici decît mărimea particulelor de precipitat.

### Filtrarea prin hîrtie de filtru.

În analiza gravimetrică, pentru filtrarea precipitatelor, se folosește așa-numita hîrtie de filtru "fără cenușă", la a cărei fabricare, cea mai mare parte din substanțele minerale și îndeosebi de bioxid de siliciu, este îndepărtată prin tratare cu acid clorhidric și acid fluorhidric. O rondelă cu diametrul de 12 cm dintr-o asemenea hîrtie de filtru lasă prin calcinare mai puțin de 0,1 mg cenușă, astfel că practic masa precipitatului nu este influențată. Hîrtia de filtru se fabrică cu porozitate diferită: cu pori mici, potrivită pentru precipitatele grăunțose sau cu cristali mici; cu pori mijlocii potrivită pentru precipitate cu cristali mari sau pentru precipitate amorfe; cu pori mari, potrivită pentru precipitatele gelatinoase.

În funcție de forma precipitatului se alege hîrtia de filtru cu porozitatea corespunzătoare. Este de la sine înțeles că o hîrtie de filtru cu pori mari va lăsa să treacă particulele mici de precipitat sau cristalii mici, iar o hîrtie de filtru cu pori mici va crea greutate la filtrarea precipitatelor gelatinoase, care acopere repede porii hîrtiei și filtrarea decurge apoi extrem de greu.

Mărimea filtrelor se alege în funcție de cantitatea de precipitat ce trebuie separat. De obicei se folosesc hîrțiile de filtru cu diametrul de 9 sau 11 cm.

Viteza de filtrare depinde de porozitatea filtrului, de temperatura soluției și de presiunea pe care o exercită lichidul de deasupra filtrului, asupra porilor acestuia. Prin hîrtiile de filtru cu porii mici, filtrarea se face mai încet decît prin cele cu porii mai mari. De aceea, de cîte ori este posibil, trebuie să se obțină precipitate cu particule cît mai mari, pentru a se putea folosi hîrtie de filtru cu pori corespunzători, mai mari.

Dacă solubilitatea precipitatului o permite, filtrarea se execută la cald, deoarece, prin încălzire, vîscozitatea soluțiilor scade, ceea ce micșorează timpul pentru filtrare. Totuși, dacă precipitatul are o solubilitate mare la temperatură mai ridicată, este necesar ca soluția să se lase să se răcească înainte de filtrare și filtrarea să se facă la rece. Viteza de filtrare mai depinde de forma pîlniei și de felul în care este așezat filtrul în pîlnie. Pîlniile cele mai potrivite au unghiul conului de  $60^\circ$ , diametrul conului de 6-7 cm, tubul de scurgere de cel puțin 10 cm lungime și cu diametrul de 3-4 mm. Rondela de hîrtie de filtru se îndoaie de două ori astfel încît să se obțină un sector circular de  $90^\circ$ , format din patru foi. Se despart trei foi într-o parte și o foaie în cealaltă, astfel ca să se obțină un con asemănător cu conul pîlniei. Dacă unghiul conului pîlniei este mai mare de  $60^\circ$ , atunci, după ce rondela de filtru s-a îndoit după un diametru, a două oară se îndoaie încît marginile drepte să nu se mai suprapună și să se obțină două sectoare, unul puțin mai mare și altul puțin mai mic de  $90^\circ$ . Apoi se desface sectorul mai mare încît conul obținut să aibă același unghi cu unghiul conului pîlniei. În cazul cînd unghiul pîlniei este mai mic de  $60^\circ$  se desface sectorul mai mic de  $90^\circ$ .



La sectorul nedesfăcut se rupe din colțul de la partea de sus un triunghi cu latura de 1-1,5 cm. Apoi hîrtia de filtru uscată se potrivește în pîlnie, se umezește cu apă distilată și se presează cu degetele așa fel încît să adere cît mai bine la pîlnie și să nu rămînă goluri sau canale de aer, în special la îndoituri. Se astupă cu degetul tubul pîlniei, se umple pîlnia cu apă, se ridică puțin hîrtia de filtru, ca apa să umple tubul pîlniei, se lasă hîrtia înapoi în pîlnie apăsînd-o ca să adere la pîlnie și se îndepărtează degetul care astupă tubul pîlniei. Apa trebuie să se scurgă în coloană continuă, fără bule de aer și, chiar cînd pîlnia se golește, tubul de scurgere și spațiul de sub hîrtia de filtru trebuie să rămînă complet umplut cu apă, fără bule de aer.

Fixînd astfel hîrtia de filtru, filtrarea are loc nu numai datorită coloanei de lichid de deasupra hîrtiei de filtru (cum se întîmplă dacă tubul pîlniei nu este plin) ci și datorită coloanei de lichid din tubul pîlniei. Viteza de filtrare este mai mare și e aproape constantă, chiar cînd nivelul lichidului din conul pîlniei scade aproape complet.

Pîlnia se sprijină pe un inel de filtrare din metal, porțelan etc. Vîrful tubului de scurgere al pîlniei este de obicei tăiat oblic. În timpul filtrării, vîrful tăieturii trebuie să fie lipit de peretele paharului, puțin sub marginea de sus a acestuia, pentru a evita pierderile de filtrat prin stropire.

Între marginea hîrtiei de filtru și marginea pîlniei trebuie să rămînă o distanță de aproximativ 1 cm.

Filtrarea se începe numai după ce precipitatul s-a depus pe fundul paharului.

Pentru a turna soluția din pahar în pîlnie se procedează astfel: se ridică paharul cu soluție, sprijinînd bagheta din

pahar cu cealaltă mână, astfel ca ciocul paharului să ajungă deasupra pîlniei, se scoate bagheta din pahar și se așează vertical cu vârful spre partea filtrului îndoită în trei (nu spre vârful conului), se lipește ciocul paharului de baghetă și, înclinind paharul, se toarnă soluția astfel încît să se scurgă pe baghetă în pîlnie(fig.28). Cînd conul filtrului s-a umplut, încît se la nivelul soluției la marginea filtrului să rămînă o distan-

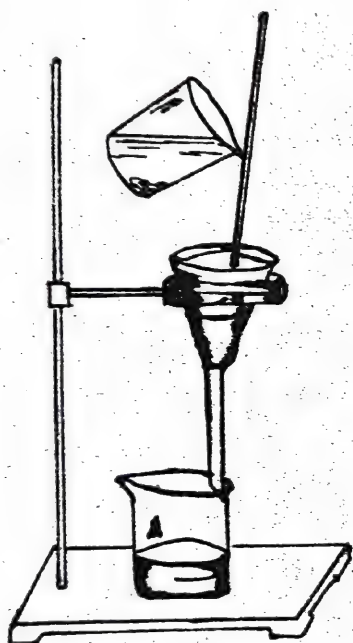


Fig.28

ță de 0,5 cm, se îndreaptă paharul, se deslipește de baghetă, se introduce bagheta în pahar, menținînd ciocul paharului deasupra pîlniei, apoi se dă paharul la o parte, se așteaptă să se golească puțin conul filtrului și se repetă operațiile ca mai sus pînă ce toată soluția din pahar a fost trecută prin filtru iar precipitatul a rămas în pahar. E posibil ca în timpul filtrării o mică parte din precipitat să ajungă pe filtru, ceea ce în unele cazuri e inevitabil, în special în cazul precipitatelor gelatinoase.

### 2.3. Spălarea precipitatelor.

Precipitatele rețin soluția în care s-a făcut precipitarea, deoarece particulele de precipitat sînt umexite întotdeauna de lichid. Odată cu aceasta precipitatele adsorb și substanțele solubile care se găseau în soluția de analizat. În același timp, și hîrtia de filtru reține, prin capilaritate, atît din soluția în care a avut loc precipitarea, cît și din substanțele străine conținute în această soluție. De aceea,



imediat după filtrare, se procedează la spălarea precipitatului.

Soluția de spălare trebuie să înlocuiască soluția aderentă la precipitat și la hîrtia de filtru și să producă desorbția ionilor adsorbiți, dar nu trebuie să exercite o acțiune solubilizantă asupra precipitatului și nici vreo acțiune chimică ce ar modifica compoziția lui. În funcție de solubilitatea precipitatului, pentru spălare se folosește fie apa distilată ca atare, fie o soluție apoasă a unei substanțe, de obicei un electrolit, dacă e posibil avînd un ion comun cu precipitatul.

În practică, de cîte ori este posibil, spălarea se face prin decantare, înainte de a se aduce precipitatul pe filtru. După ce toată soluția de deasupra precipitatului s-a filtrat, se adaugă în pahar o cantitate mică din soluția de spălare, se agită, se lasă să se depună precipitatul și soluția limpede se trece pe filtru. Această operație se repetă de 3-4 ori, apoi se aduce și precipitatul pe filtru, după care se spală precipitatul în continuare pe filtru.

Spălarea prin decantare se aplică numai la precipitatele greu solubile și care se depun ușor și nu se aplică atunci cînd volumul soluției trebuie menținut cît mai mic posibil.

Cantitatea de soluție de spălare și numărul de spălări depind de natura precipitatului. E preferabil să se facă mai multe spălări, folosind de fiecare dată cît mai puțină soluție de spălare, de obicei atît cît e capacitatea filtrului (15-20 ml). Nu se adaugă o nouă soluție de spălare în paharul cu precipitat decît după ce soluția precedentă a fost trecută pe filtru și nu se trece pe filtru o nouă soluție de spălare decît după ce cea precedentă a filtrat complet. În aceste condiții, pentru un precipitat cristalin sau grăunțos sînt suficiente 4-5 spălări, iar pentru un precipitat floconos 5-6 spălări.

În timpul spălării trebuie avută aceeași grijă și pentru spălarea filtrului. Acesta se spală odată cu precipitatul, dacă soluția de spălare se toarnă pe filtru începând întotdeauna de la marginea de sus a filtrului.

După ce s-a executat numărul corespunzător de spălări, se caută în ultima soluție de spălare filtrată, luată într-o eprubetă, prezența substanței ce trebuie îndepărtată, folosind o reacție dintre cele mai sensibile. De obicei se caută să se îndepărteze cât mai complet mai ales ionii halogenilor, deoarece halogenurile sînt cele mai volatile atunci cînd precipitatul urmează să fie calcinat. Proba pentru ionii halogenilor, în special pentru ionul  $\text{Cl}^-$ , se face astfel: se prind într-o eprubetă 10-15 picături din lichidul care se scurge din pîlnie și se tratează cu 2-3 picături de soluție 5%  $\text{AgNO}_3$ ; dacă soluția rămîne limpede, spălarea se consideră terminată; dacă se produce o opalescență, spălarea se continuă pînă cînd o nouă probă pentru ionul  $\text{Cl}^-$ , de exemplu, rămîne limpede.

#### 2.4. Aducerea precipitatului cantitativ pe filtru.

După ce soluția a fost filtrată și eventual se fac 3-4 spălări ale precipitatului în pahar, precipitatul se aduce pe filtru cu apă sau cu soluție de spălare dintr-o pisetă.

Pentru aceasta se pune bagheta orizontal pe buza paharului, încît vîrful baghetei care a fost în soluție să fie așezat spre ciocul paharului, depășindu-l cu 3-4 cm. Se prinde cu mîna stîngă paharul, sprijinind bagheta cu degetul arătător, se aduce paharul înclinat, astfel ca vîrful baghetei să fie deasupra filtrului și, ținînd piseta în mîna dreaptă, se suflă o vîină de apă sau soluție de spălare, care să antreneze precipitatul din pahar (fig.29). Vîrful mobil al pisetei se mane-





În prezent se folosesc creuzete filtrante cu placă poroasă, confecționate din sticlă sau porțelan. Creuzetele filtrante de sticlă nu se pot încălzi la temperaturi mai mari de  $300^{\circ}\text{C}$ . Creuzetele filtrante de porțelan se pot caldina la o flacără puternică sau în cuptor electric, dacă se protejează fundul lor poros cu o capsulă mică de porțelan sau chiar cu un creuzet de porțelan obișnuit.

Se găsesc creuzete filtrante de diferite forme, mărimi și cu diferite porozități. Pentru precipitatele amorfe sau cu cristali mari, se folosesc creuzetele filtrante de sticlă G 3 sau creuzetele filtrante de porțelan  $A_2$ .

Pentru precipitatele cu cristali fini se folosesc creuzetele filtrante de sticlă G-4 sau respectiv de porțelan  $A_1$ .

Regulile de filtrare descrise mai înainte pentru filtrarea prin hîrtie de filtru, precum și pentru aducerea precipitatului cantitativ pe filtru se vor respecta și în cazul filtrării prin creuzete filtrante, cu deosebirea că desprinderea precipitatului de pe pahar se face cu o baghetă prevăzută la un capăt cu un tub de cauciuc.

Pentru filtrare (fig.30) creuzetele filtrante se fixează cu ajutorul unui inel de cauciuc, într-o pîlnie specială de mărime potrivită. Fundul creuzetului filtrant trebuie să se găsească cu circa 0,5 cm mai jos de marginea inelului de cauciuc, pentru ca soluția filtrată să nu urce între creuzet și inelul de cauciuc, iar la ridicarea creuzetului să nu fie absorbită din nou de fundul

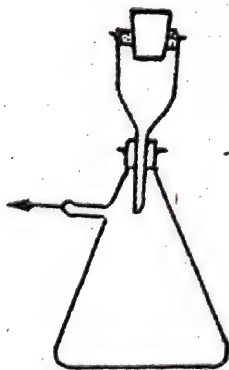


Fig.30.



peros al creuzetului. Pîlnia pentru creuzete filtrante este montată, cu ajutorul unui dop de cauciuc, la un vas de filtrare la vid, pus în legătură cu o trompă de apă.

În timpul filtrării, robinetul de apă de la trompă se deschide astfel, încît soluția filtrată să picure încet, spre a se evita înfundarea creuzetului, mai ales în cazul precipitatelor fine.

După filtrarea și spălarea precipitatului, creuzetul filtrant se scoate din inelul de cauciuc, se șterge exteriorul său cu o cârpă curată, uscată și fără soame, se prinde cu o bandă de hîrtie, confectionată dintr-o foaie împăturită de cîteva ori de-a lungul, și se procedează la uscarea sau la calcinarea precipitatului.

Înainte de filtrare, creuzetele filtrante trebuie pregătite în aceleași condiții, în care urmează să fie tratate după filtrare.

Dacă de exemplu, precipitatul se va spăla cu apă și se va usca la etuvă la  $110^{\circ}\text{C}$ , atunci și creuzetul gol înainte de filtrare se va pregăti în același mod; dacă precipitatul se va spăla cu alcool și eter și se va usca în exicator la vid, la fel se va trata și creuzetul gol, înainte de filtrare. Îmediat înainte de filtrare creuzetul gol se cîntărește.

Prin folosirea creuzetelor filtrante se evită întrebuintarea hîrtiei de filtru, deci în multe cazuri nu mai este necesară calcinarea, iar atunci cînd totuși, precipitatul trebuie calcinat, se evită acțiunea reducătoare a produselor de descompunere a hîrtiei de filtru.

Folosirea creuzetelor filtrante este avantajoasă și în cazul determinărilor în serie. Precipitatele de același fel și care se prelucrează prin aceeași metodă, se pot filtra unul

peste altul. Când cantitatea de precipitat adunată în creuzet este prea mare, se îndepărtează mecanic cea mai mare parte din el și fără a-l mai spăla se cântărește și se folosește pentru filtrarea probei următoare.

Dacă trebuie filtrat un alt fel de precipitat, creuzetul trebuie curățit de precipitatul precedent. Pentru aceasta, cea mai mare parte din precipitat se îndepărtează mecanic, se dizolvă restul într-un dizolvant corespunzător, în funcție de natura precipitatului, se aspiră prin creuzet, la trompă, același dizolvant, apoi se spală creuzetul cu multă apă distilată.

În cazul în care soluția filtrată urmează să fie prelucrată mai departe, trebuie ca vasul în care se prinde această soluție să fie perfect curat și între vasul de filtrare și trompa de apă să se intercaleze un vas de siguranță, pentru a evita impurificarea soluției cu apă de la rețea, dacă presiunea apei ar varia în timpul filtrării.

Se mai poate folosi, în loc de flacon de filtrare, un flacon Witt, în care, înainte de filtrare, se introduce un pahar curat, de mărime potrivită, în care să se prindă soluția filtrată (fig.31).

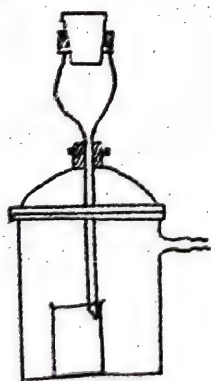


Fig.31

#### 2.6. Uscarea precipitatelor.

După filtrare și spălare, precipitatele sînt uscate fie pentru a fi cântărite ca atare, fie pentru a fi calcinate în vederea transformării lor într-o formă mai stabilă, cu compoziție determinată, care poate fi cântărită.

Uscarea precipitatelor în vederea cântăririi lor se poate face la temperatura obișnuită sau la temperaturi mai



înalte (100-200°C).

Pentru uscare la temperatura obișnuită, precipitatele cristaline și unele precipitate amorfe se spală la sfârșit cu alcool pentru a îndepărta apa, apoi cu eter, pentru a îndepărta alcoolul, se introduc într-un exicator în care cu ajutorul trompei de apă se face vid și se lasă astfel 10-20 minute, după natura și cantitatea de precipitat. Desigur, precipitatele se filtrează prin creuzete filtrante, care în prealabil au fost spălate cu apă, alcool și eter, uscate în vid și apoi cântărite.

Pentru uscarea la temperatură mai înaltă, creuzetele filtrante cu precipitat se spală la urmă numai cu apă, uneori și cu alcool sau chiar cu eter, și se introduc în etuve cu gaz sau etuve electrice. Uscarea se face la o temperatură constantă prescrisă: 100°, 105°, 110°C etc.

Timpu de uscare depinde de natura și de cantitatea de precipitat și este de 1-2 ore. În etuvă creuzetele filtrante se așează pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizator. Creuzetul filtrant gol în care se va face filtrarea trebuie uscat la aceeași temperatură.

După uscare, creuzetele filtrante se introduc în exicator cu  $\text{CaCl}_2$  anhidră pentru a se răci la temperatura camerei. După 15-20 minute se cântăresc, se introduc în etuvă pentru 30 minute, la aceeași temperatură, se răcesc din nou și iar se cântăresc.

Încălzirea în etuvă, răcirea în exicator și cântărirea se repetă pînă cînd masa creuzetului obținută la două cântăriri succesive nu diferă cu mai mult de 0,2-0,3 mg. Se spune că creuzetul s-a adus la "greutate constantă".

## 2.7. Calcinarea precipitatelor.

Precipitatele filtrate prin hîrtie de filtru trebuie calcinate pentru îndepărtarea acestora prin ardere. Uneori calcinarea este necesară pentru ca precipitatul să treacă într-o formă mai stabilă, de compoziție determinată.

Precipitatele care nu se reduc sub acțiunea gazelor de ardere ale hîrtiei de filtru se pot calcina umede, fără uscare prealabilă în etuvă. Pentru aceasta, cu o pensetă de desprind marginile filtrului și se împing spre mijlocul pîlniei din mai multe părți, astfel ca să acopere precipitatul. Cu aceeași pensetă se ia filtrul din pîlnie și se introduce într-un

creuzet de porțelan, calcinat și cîntărit în prealabil. Filtrul cu precipitat se așează în creuzet cu vîrfurile conului în sus pentru ca, în timpul uscării și arderii filtrului, precipitatul să vină cît mai puțin în contact cu pereții creuzetului. Aceasta este necesar, deoarece precipitatul umed se lipește de creuzet și, în timpul calcinării, reacționează cu smalțul creuzetului și nu mai poate fi apoi îndepărtat prin spălare.

Creuzetul care conține filtrul cu precipitat se așează pe un triunghi de calcinare, așezat la rîndul lui pe un inel fixat la stativ, la aproximativ 10 cm deasupra flacărei unui bec. În felul acesta filtrul cu precipitat se usucă pe încetul și la o temperatură potrivită.

Încălzirea creuzetului cu filtrul umed la o temperatură prea ridicată de la început, poate duce la spargerea creuzetului.

Pe măsură ce uscarea progresează, se mărește flacăra becului și se ocoboară treptat inelul de-a lungul stativului pînă ce filtrul începe să se carbonizeze, ceea ce se manifestă prin



degajare de vapori din creuzet. Carbonizarea filtrului trebuie să se facă pe încet și la o temperatură cât mai joasă posibil. Când degajarea de vapori încetează, se așează creuzetul înclinat pe triunghi; în aceste condiții, datorită formării unui curent de aer care circulă în interiorul creuzetului, arderea cărbunelui de la filtru se face mult mai ușor. Din timp în timp creuzetul se rotește pe triunghi. După ce tot cărbunele de la hîrtia de filtru a ars, se mărește flacăra becului, încît să cuprindă tot creuzetul. După ce a ars și cărbunele depus pe pereții interiori ai creuzetului, acesta se așează drept, se acopere cu un capac ușor încălzit și se continuă calcinarea.

Cînd calcinarea s-a terminat, se îndepărtează flacăra, se lasă creuzetul acoperit să se răcească pe triunghi 2-3 minute, apoi se introduce tot acoperit în exicator unde se lasă 25-30 minute, să se răcească pînă la temperatura camerei. În nici un caz nu se introduce creuzetul înroșit direct de pe flacără, în exicator.

Temperatura și durata calcinării depind de natura precipitatului și de transformările pe care trebuie să le sufere acesta. Aceste date se găsesc în metodele de determinare respective. Pentru unele calcinări este suficient un bec Teclu sau Bunsen, pentru altele este necesar un suflător sau chiar un cuptor electric, mai ales cînd gazele reducătoare ale flăcării ar putea să modifice compoziția precipitatului.

Unele precipitate, după calcinare pot fi higroscopice sau pot reacționa cu  $\text{CO}_2$  din atmosferă. În astfel de cazuri, creuzetul cu precipitat, după calcinare, se introduce într-o fiolă cu dop șlefuit și totul se introduce în exicator pentru răcire, apoi se cîntărește tot în fiolă. Bineînțeles, creuze-

tul gol, după calcinare, se răcește și se cântărește în aceeași fiolă.

Calcinarea, răcirea și cântărirea se repetă pînă la greutate constantă (între două cântăriri succesive, masa creuzetului cu precipitat nu variază cu mai mult de 0,2-0,3 mg). Începînd de la a doua cântărire se pun mai întîi pe platanul balanței greutățile cunoscute de la prima cântărire și numai după aceea se scoate creuzetul din exicator pentru a-l cântări.

Pentru calcinarea precipitatelor care nu se reduc ușor, se mai poate proceda și altfel. Creuzetul cu filtrul care conține precipitatul se așează drept, pe un triunghi cu șamotă, așezat la rîndul său pe un trepied. Ținînd în mînă becul, se manevrează acesta astfel, încît vîrfurile flăcării să se găsească la 4-5 cm de fundul creuzetului, iar creuzetul să se încălzească uniform pe toată suprafața. Pentru aceasta trebuie ca vîrfurile flăcării să desorie sub creuzet un cerc cu diametrul de 2-3 cm. Creuzetul se încălzește astfel pînă ce filtrul cu precipitat s-a uscat și s-a carbonizat complet (nu se mai degajă vapori din creuzet). Acum se înclină creuzetul și se pune becul sub el cu o flacără mică, încît vîrfurile ei să atingă numai fundul creuzetului.

Se continuă încălzirea astfel, rotind din cînd în cînd creuzetul, pînă ce tot cărbunele filtrului și cel depus pe pereții interiori ai creuzetului a ars. Se așează apoi creuzetul drept, se acopere cu un capac încălzit în prealabil și, mărind treptat flacăra becului, se continuă calcinarea la temperatura indicată la metoda de dozare. Mai departe se procedează așa cum s-a arătat mai sus.

Precipitatele care se pot reduce în timpul arderii filtrului se filtrează dacă e posibil prin creuzete filtrante.



Acestea nu se calcinează direct pe flacără, ci după ce au fost așezate într-o capsulă mică de porțelan smălțuit.

Dacă nu se poate folosi un creuzet filtrant pentru astfel de precipitate, calcinarea lor se face după ce s-au uscat la etuvă, arzînd filtrul separat. Pentru aceasta, pîlnia cu filtrul ce conține precipitatul se acopere cu o hîrtie de filtru umezită, pentru a împiedica impurificarea precipitatului în timpul uscării. Marginile hîrtiei se îndoaie lipindu-se de pereții din afară ai pîlniei. Pîlnia astfel acoperită se introduce în etuvă, unde temperatura trebuie menținută între 70-110°C în funcție de natura precipitatului.

După uscare, se desface hîrtia de filtru care a servit la acoperire și se răstoarnă pîlnia pe o hîrtie lucioasă de culoare închisă (neagră sau albastră închis) pentru precipitatele de culoare deschisă și de culoare deschisă (albă sau galbenă) pentru precipitatele de culoare închisă. Se ridică pîlnia și se apasă ușor conul de filtru pentru a desprinde precipitatul. Precipitatul căzut pe hîrtia lucioasă se acopere cu pîlnia. Hîrtia cu urmele de precipitat rămase pe ea, se desface în semicerc și se îndoaie de 3-4 ori paralel cu marginea. Cu un clește de creuzete sau mai bine cu o pensetă de nichel se apucă sulul de hîrtie de partea care nu are precipitat, se aprinde hîrtia la celălalt capăt cu o flacără mică și se ține să ardă deasupra creuzetului. Bucata mică de hîrtie de filtru rămasă între vîrfurile cleștelui sau ale pensetei se poate arunca fără a produce vreo eroare. Dacă în creuzet cad bucăți de filtru nearse complet, se calcinează creuzetul pînă cînd hîrtia neagră se transformă în cenușă. E posibil ca în timpul arderii, o parte din precipitat să se reducă, iar la calcinare să nu se oxideze din nou la forma inițială. În asemenea ca-

zuri, după răcirea creuzetului, cenușa din creuzet se tratează în funcție de natura precipitatului, cu câteva picături de acid concentrat ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  etc.) și se încălzește ușor pentru a reface precipitatul și a se evapora excesul de acid. După ce conținutul creuzetului s-a uscat, se lasă să se răcească. Acum creuzetul se așează pe o hîrtie lucioasă de aceeași culoare și se aduce în creuzet tot precipitatul de pe hîrtia pe care a fost pus la început, măturîndu-l cu atenție, cu ajutorul unei pensule mici sau al unei pene. Dacă în timpul acestei operații, cantități mici de precipitat au căzut pe hîrtia de sub creuzet, se aduc și acestea în creuzet cu ajutorul pensulei sau al penei. Hîrțiile lucioase folosite nu trebuie să aibă zgîrieturi și nici margini cu scame pentru a nu pierde din precipitat.

Precipitatul adus astfel cantitativ în creuzet se calcinează la temperatura indicată de metoda de dozare respectivă.

### 3. Calculul rezultatului analizei gravimetrice.

Precipitatele obținute în analiza gravimetrică au o compoziție cunoscută exact. Din masa precipitatelor și din cea a substanțelor de analizat, se calculează conținutul procentual al elementului, al ionului sau a substanței care interesează. De exemplu, la dozarea  $\text{SO}_3$  dintr-o substanță sub formă de  $\text{BaSO}_4$ , din a grame substanță de analizat se obțin b grame precipitat.

Dacă 233,42 g  $\text{BaSO}_4$  conține 80,06 g  $\text{SO}_3$

b g precipitat obținut x g  $\text{SO}_3$

$$x = \frac{b \cdot 80,06}{233,42} \text{ g } \text{SO}_3 \text{ în substanța de analizat luată în lucru}$$

Dacă a g substanță de analizat conțin x g  $\text{SO}_3$



100 g substanță de analizat conțin  $y$  g  $\text{SO}_3$

$$y = \text{SO}_3\% = \frac{x \cdot 100}{a} = \frac{b}{a} \cdot \frac{80,06}{233,42} \cdot 100 = \frac{b}{a} \cdot f \cdot 100$$

Raportul  $\frac{80,06}{233,42} = \frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4} = 0,3430$  se numește factor de

transformare și pentru o anumită formă de dozare și o anumită formă de cântărire, are valoarea constantă. Valorile factorilor de transformare precum și ale logaritmilor lor sînt date în tabele (vezi Macarovici, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, Ed. tehnică, București, 1959, p.284 și următoarele).

Se vede din exemplul precedent, că factorul de transformare este un raport care la numitor are masa moleculară a formeii de cântărire (a precipitatului obținut), iar la numărător masa corespunzătoare a formeii de dozare (a elementului, ionului sau substanței al cărui conținut procentual trebuie determinat). Astfel la dozarea Mg sub formă de  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $f = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$ ; la dozarea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca oxinat de Al,  $f = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}(\text{Ox})_3}$  etc.

Se observă că, dacă forma de dozare și forma de cântărire sînt aceleași, factorul de transformare este egal cu 1; așa este cazul la dozarea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sub formă de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la dozarea  $\text{SiO}_2$  sub formă de  $\text{SiO}_2$  etc.

Rezultatele analizei gravimetrice se pot exprima în diferite feluri: în cazul substanțelor care conțin sulf, deși forma de cântărire este  $\text{BaSO}_4$  rezultatul se poate exprima în procente de S,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . În acest caz factorii de transformare respectivi vor fi:

$$\frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4}, \frac{\text{SO}_2}{\text{BaSO}_4}, \frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4}, \frac{\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4}, \frac{\text{S}_2\text{O}_3}{2\text{BaSO}_4}$$

#### 4. DETERMINAREA INDIRECTA, GRAVIMETRICA A UMIDITATII IN PRODUSE MINIERE NEMETALIFERE CU CONTINUT DE CARBONATI.

In substanțele solide, apa este legată în mod diferit:

1. Apa legată slab se poate îndepărta obișnuit prin încălzire la  $100-130^{\circ}\text{C}$  și este reținută de substanța solidă prin adeziune, occludere sau adsorbție.

Apa reținută prin adeziune se găsește mai adesea în golurile mari ale substanței, ca de exemplu în cazul umidității primare a mineralelor, pământurilor și a cărbunilor de pământ. Ea poate fi îndepărtată prin uscarea în aer a substanței sfărâmate. Apa reținută prin adeziune se determină luând din proba sfărâmată 1-2 kg, întinzând-o pe o placă de cupru sau de porțelan și cântărind-o zilnic până ce masa ei devine constantă. Prin mărunțirea mai departe a acestei probe uscate în aer se prepară proba pentru analiză a cărei umiditate se determină imediat după pregătirea probei medii.

Apa reținută prin occludere, deși slab legată, nu poate fi îndepărtată complet decât la temperaturi mai înalte ( $250^{\circ}-350^{\circ}\text{C}$ ). Cel mai adesea această apă este conținută în golurile din interiorul cristalelor mari de clorură de sodiu, azotat de potasiu etc.

Apa adsorbită se îndepărtează de pe suprafața adsorbantului, de obicei prin uscare încălzire ( $100-130^{\circ}\text{C}$ ). Îndepărtarea apei reținută în canalele și capilarele microscopice sau submicroscopice necesită însă adesea o temperatură înaltă ( $600^{\circ}\text{C}$ ). Cel mai adesea apa de pe suprafața substanțelor este legată prin forțe chimice (chemisorbție).

2. Apa legată puternic este cea legată chimic în rețeaua cristalină a substanței solide și, la încălzire, se elimină

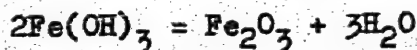




discontinuu. Din această categorie face parte apa de cristalizare, apa de hidratare și apa zeolitică.

Apa de cristalizare se găsește în rețeaua cristalină a cristalelor într-un raport stoichiometric. Între forțele de legătură ale unei aceleiași molecule hidratate, există deosebiri esențiale. Din cele cinci molecule de apă ale  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se pot îndepărta relativ ușor patru, prin încălzire la  $120-140^\circ\text{C}$ , în timp ce a cincea poate fi îndepărtată numai la  $250-260^\circ\text{C}$ . Este evident că această moleculă de apă este legată altfel decât celelalte patru.

Apa de hidratare este apa care nu se găsește în substanța respectivă ca molecule distincte, separate, ci ca elemente ale apei, ca de exemplu în  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$  etc. Apa de hidratare poate fi îndepărtată la temperaturi relativ ridicate. Astfel, hidroxidul ferici cedează apa la  $700-800^\circ\text{C}$ :



Apa zeolitică este apa care, deși se găsește în raport stoichiometric, ca și cea de cristalizare sau de hidratare, nu se elimină discontinuu, ci în mod continuu, într-un interval mai mare de temperatură. Denumirea provine de la gruparea zeoliților, silicați naturali cum este natrolitul,  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Probabil că în zeoliți moleculele de apă nu au locuri fixe în constituția rețelei cristaline, ci sînt interpușe în această rețea fără vreo orientare precisă. Apa zeolitică nu poate fi adesea îndepărtată complet decât la calcinare.

Apa legată slab, reținută mecanic de substanțe, se numește și apă higroscopică sau umiditate. Ea se determină întîi, pe o probă separată, deoarece este de cea mai mare importanță la pregătirea probei pentru analiză.

În principiu, determinarea umidității constă în uscarea

probei mărunțită, la o temperatură determinată, un timp determinat și cîntărirea ei după răcire la temperatura camerei, la adăpost de influența umidității atmosferice. Pentru diferitele materii prime și produse industriale există norme în ce privește temperatura și timpul de uscare, pentru determinarea umidității. La stabilirea unor astfel de norme se ține seama de faptul că unele substanțe în timpul încălzirii se pot oxida datorită oxigenului din aer, se pot descompune, se pot volatiliza.

#### Modul de lucru.

Intr-o fiolă de cîntărire prevăzută cu capac și adusă în prealabil la masă constantă prin încălzire la etuvă la  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , se cîntăresc 10 g probă din materialul pentru analiză.

Fiola descooperită și capacul respectiv se introduc în etuva încălzită la  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  și se lasă timp de 2 ore.

După acest timp, fiola se acoperă cu capacul, se scoate din etuvă și se introduce într-un exicator, în care se lasă să se răcească 30 minute.

Înainte de cîntărire se ridică capacul fiolei timp de o secundă pentru a se egala presiunea din interiorul fiolei cu presiunea atmosferică, apoi se acoperă și se cîntărește.

Se repetă încălzirea la etuvă câte o oră, procedînd ca mai sus, pînă la greutate constantă.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de umiditate se calculează cu relația:

$$\text{Umiditate \%} = \frac{a - b}{a} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de probă cîntărită pentru analiză (g),

b = masa probei după uscare (g).



Observație. Apa, legată diferit, din substanțele anorganice și unele combinații organice (naturale sau sintetice) se poate diferenția net prin analize termice (curbe ATG și ATD) /vezi p. 332 /.

##### 5. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU.

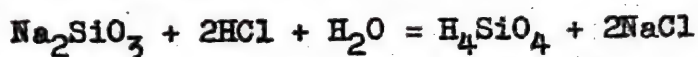
După oxigen, siliciul este unul din elementele cele mai răspândite în scoarța pământului (27,6%). De aceea el se găsește în cantități mai mari sau mai mici în aproape toate materiile prime naturale, solide. De asemenea, el se găsește și în unele produse ale industriei metalurgice fie ca impuritate fie ca element de aliere.

Pentru determinarea conținutului de bioxid de siliciu din materiile prime naturale sau din produsele industriale, acestea trebuie aduse în soluție. Dacă bioxidul de siliciu se găsește sub formă de silicat alcalin (de sodiu sau potasiu), iar ceilalți componenți ai produsului de analizat sînt solubili în apă, dizolvarea probei se face cu apă distilată (cazul sticlei solubile). Celelalte produse cu bioxid de siliciu chiar sub formă de silicați (silicații, cu excepția celui de sodiu și potasiu, sînt insolubili în apă) nu sînt solubile în apă. În funcție de natura produsului analizat, aducerea în soluție se poate efectua fie prin dezagregarea cu acizi (cînd componenții produsului trec în soluție, iar silicații se descompun eliberînd acid silicic) fie prin topire alcalină (cu  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) fie prin topire alcalină oxidantă ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  etc ).

### 5.1. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU DIN SILICATI SOLUBILI PRIN INSOLUBILIZARE CU ACID CLORHIDRIC

Metoda cea mai utilizată pentru determinarea bioxidului de siliciu din silicații solubili constă în precipitarea acidului silicic din soluții puternic acide, deshidratarea sa parțială, filtrare, spălare, calcinare și cântărirea ca  $\text{SiO}_2$ .

La precipitarea cu acizi are loc reacția:



Acidul silicic monomer polimerizează, după reacția generală:



formând acizi polisilicici, a căror moleculă poate fi ramificată, ciclică, mixtă. Grupele hidroxilice ale acizilor polisilicici pot lega un număr mare de molecule de apă, ceea ce conferă coloidului un caracter hidrofil. Prin aceasta, acidul silicic are tendința de a forma soluții coloidale.

Dintr-o soluție puternic acidă, o parte din acidul silicic se separă sub formă de gel, numai la evaporarea apei.

Prin simpla acidulare și fierbere, acidul silicic nu precipită cantitativ. Dacă însă soluția se evaporă la uscare și reziduiul se deshidratează timp mai îndelungat la  $110-150^\circ\text{C}$ , tendința spre peptizare scade în mare măsură. În timp ce gelul conține 90% apă sau chiar mai mult, conținutul de apă al acidului silicic deshidratat este sub 20%. Această cantitate de apă nu poate fi îndepărtată complet decât la temperaturi mai ridicate, ceea ce trebuie evitat deoarece ionii  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Al}^{3+}$ , care se găsesc de obicei în substanțele naturale, trec în cloruri bazice greu solubile apoi. Pentru dizolvarea eventualelor săruri bazice formate chiar la  $120^\circ\text{C}$ , acidul silicic deshidratat la  $120^\circ\text{C}$  timp de 1-2 ore, se încălzește pe baie de apă.



fierbinte cu 20 ml HCl 20% (1:2) timp de 10-30 minute, apoi soluția se diluează cu 100 ml apă fierbinte și se menține din nou 30 minute pe baie fierbinte.

Precipitatul se filtrează și se spală cu apă fierbinte.

Chiar în aceste condiții nu tot acidul silicio se separă. Soluția mai conține 1-5% din cantitatea de acid silicio. Cantitatea de acid silicio coloidal rămasă în soluție depinde de mersul deshidratării, de felul și cantitatea de cloruri însoțitoare și de cantitatea de acid silicio.

Filtratul trebuie din nou evaporat la uscare, deshidratat, tratat cu HCl și filtrat. După spălare, în acest de al doilea filtrat mai rămâne cel mult 0,3% din acidul silicio inițial.

O nouă prelucrare a celui de al doilea filtrat nu este indicată, deoarece este posibilă solubilizarea acidului silicio din vasele de lucru, ceea ce duce la erori în plus.

Pentru deshidratarea acidului silicio, în loc de HCl se poate utiliza  $\text{HClO}_4$ , care însă este mai puțin accesibil.

Precipitatele reunite de la cele două deshidratări se calcinează în stare umedă într-un creuzet de platină tarat, la o flacără mică până la arderea filtrului și apoi la temperatură de 1000-1100°C. După calcinare timp de o oră la 1000°C, precipitatul mai conține 0,5% apă iar la 1100°C, încă 0,2%. Aceste cantități de apă se pot îndepărta numai la temperaturi și mai ridicate, timp îndelungat.

Precipitatul calcinat un timp mai scurt la temperaturi sub 1000°C, după răcire este higroscopic. Calcinat la peste 1000°C un timp mai îndelungat pierde pe încetul higroscopicitatea. Precipitatul trebuie deci calcinat la peste 1000°C cel puțin 1 oră.

Produsul obținut după calcinare este impurificat adeseori

cu cantități variabile de oxizi de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  etc., sulfati de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

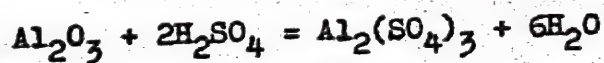
Cantitatea de bioxid de siliciu pur din produsul calcinat se determină prin evaporare cu HF, cu care  $\text{SiO}_2$  formează  $\text{SiF}_4$  volatilă:



și apoi calcinarea rezidului.

Diferența dintre masa produsului impur obținut după calcinare și a rezidului după evaporare cu HF și calcinare, corespunde cantității de  $\text{SiO}_2$  din proba analizată.

Reacția de formare a  $\text{SiF}_4$  are loc complet numai în prezența unui deshidratant. În mod obișnuit se folosește  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Oxizii conținuți în produsul impur de la calcinare, sub acțiunea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trec în sulfati, care însă la calcinare trec din nou în oxizi:



Excepție fac sulfatii alcalino-terosi care sînt stabili pînă la peste  $1100^\circ\text{C}$ .

Pentru a împiedica volatilizarea unor componente din produsul impur sub formă de fluoruri, acidul sulfuric se introduce în exces.

După volatilizarea  $\text{SiO}_2$ , calcinarea se conduce la o temperatură mai mică sau mai mare, în funcție de natura impurităților care îl însoțeau. O temperatură mai scăzută împiedică volatilizarea  $\text{H}_3\text{PO}_4$  din eventualii fosfati, dar nu asigură descompunerea sulfatilor în oxizi. Mai pot apărea erori datorită faptului că unele elemente în precipitatul impur se găsesc sub formă de silicati, iar după volatilizarea  $\text{SiO}_2$  se găsesc sub formă de sulfati ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).



În consecință volatilizarea cu  $H_2SO_4$  - HF introduce erori cu atât mai mici, cu cât acidul silicio brut este mai pur.

#### Modul de lucru.

Soluția de analizat cu un volum de aproximativ 50 ml și cu un conținut de 0,1-0,3 g  $SiO_2$  se tratează, într-un pahar de 250 ml formă joasă sau într-o capsulă de porțelan, cu 25 ml HCl conc. și se evaporă pe baie de apă fierbinte până la uscare, având grijă să se mărunțească, cu o baghetă cu vârful aplatizat, precipitatul gelatinos care se separă în ultima fază a evaporării. După evaporare, rezidul trebuie să fie pulverulent. Încălzirea și evaporarea se repetă încă de două ori cu oțte 3 ml HCl 1:1 și apoi rezidul se menține pe baie până dispare miresul de HCl. Paharul sau capsula se introduce în etuvă și se menține la 110-120°C cel puțin o oră. După răcire, rezidul se tratează cu 20 ml HCl 1:2 și se încălzește pe baie de apă 10-20 minute.

Se filtrează într-un filtru cu pori mijlocii și se spală cu apă fierbinte prinzând primele două ape de spălare la un loc cu filtratul. Apoi, colectând apele de spălare în alt vas și aducând precipitatul cantitativ pe filtru, se continuă spălarea până când filtratul nu mai are reacție acidă.

Pîlnia cu precipitat se acoperă cu o hîrtie de filtru umedă, îndoindu-i marginile peste buza pîlniei, și se păstrează.

Filtratul împreună cu primele două ape de spălare se evaporă din nou la uscare pe baie de apă fierbinte într-o capsulă de porțelan sau de platină până când rezidul devine pulverulent și apoi până nu mai miroase a HCl. Se introduce în etuvă la 110-120°C timp de 1-2 ore, după răcire se tratează cu 20 ml HCl 1:2 și se încălzește pe baie de apă fierbinte 10-30 minute. Se tratează apoi cu 100 ml apă fierbinte și se lasă pe baie de

apă fierbinte încă 30 minute. Se filtrează într-un filtru cu pori mijlocii, cu diametru mai mic decât cel folosit la prima filtrare. Se spală cu apă fierbinte, aducând precipitatul cantitativ pe filtru. Particulele de precipitat care rămân eventual pe pereții vasului se aduc pe filtru cu o bucățioară de hârtie de filtru. Se continuă spălarea până când filtratul nu mai are reacție acidă.

Cele două filtre cu precipitat se aduc într-un creuzet de porțelan sau platină, adus la greutate constantă. Se încălzește cu atenție până la uscarea și arderea completă a filtrului. Se calcinează apoi o oră la 1000-1100°C, se răcește și se cântărește. Se calcinează din nou 15 minute la aceeași temperatură, se răcește și se cântărește pentru a verifica dacă s-a ajuns la greutate constantă.

Calculul rezultatelor.

Procentul de  $\text{SiO}_2$  din silicatul analizat se calculează cu relația:

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{b}{a} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de silicat din soluția luată în lucru (g),

b = cantitatea de  $\text{SiO}_2$  obținută (g).

Observație. Intrucât silicații solubili nu conțin alte elemente în cantități apreciabile (în afară de sodiu sau potasiu) precipitatul de  $\text{SiO}_2$  obținut este suficient de pur și deci nu mai este necesar să se volatilizeze  $\text{SiO}_2$  prin tratare cu  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .



## 5.2. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU PRIN PRECIPITARE CU GELATINA

Acidul silicic pus în libertate cu acid clorhidric din soluții de silicat, este un coloid cu sarcină negativă, care poate fi precipitat ușor cu o soluție a unui coloid încărcat pozitiv, în particular gelatina. Un avantaj al acestei metode constă în aceea că nu mai este necesară evaporarea soluției și că, la o anumită concentrație în acid și în săruri, precipitarea acidului silicic este practic cantitativă. Soluția de analizat trebuie să conțină cel puțin 20% HCl. Dacă ea conține o cantitate mai mare de cloruri de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  sau ale elementelor alcalino-terose, concentrația în acid poate fi și mai mică (10%).

Soluția de gelatină conține 1,5 g gelatină în 100 ml apă. Dizolvarea se face la 90°C. O soluție mai concentrată, la rece devine gelatinoasă. Soluția este utilizabilă cel mult 8 zile de la preparare, dar este mai bine să se utilizeze proaspăt preparată. Precipitarea unui gram de acid silicic necesită 0,1 g gelatină, respectiv aproximativ 8 ml soluție 1,5%.

### Modul de lucru.

Soluția de analizat cu un volum de aproximativ 50 ml și cu un conținut de 0,1-0,3g bioxid de siliciu și 20% HCl liber, se fierbe 10 minute, se lasă să se răcească la 60°C, se tratează cu 2-5 ml HCl conc. și apoi, picătură cu picătură și agitând continuu, se adaugă soluția de gelatină. Se agită aproximativ 1-2 minute și se observă, după 30 secunde, dacă stratul de lichid de sub suprafața soluției este limpede. Dacă nu, se mai introduce soluție de gelatină. După 5 minute se diluează cu un volum egal de apă fierbinte și se filtrează printr-un filtru cu pori mijlocii. Se aduce precipitatul cantitativ pe

filtru și se spală cu apă fierbinte pînă cînd în filtrat nu se mai poate pune în evidență ionul  $\text{Cl}^-$  (proba cu  $\text{AgNO}_3$ ).

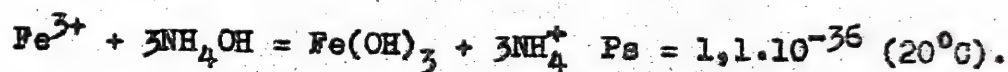
Analiza se continuă apoi ca la determinările anterioare.

#### Calculul rezultatelor.

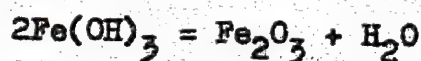
Conținutul procentual de  $\text{SiO}_2$  din proba analizată se calculează ca la determinările precedente.

### 6. DOZAREA GRAVIMETRICĂ A FIERULUI ÎN SARURILE SOLUBILE PRIN PRECIPITARE CA $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ȘI CÎNTĂRIRE CA $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Metoda de determinare gravimetrică a fierului sub formă de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se bazează pe precipitarea ionului  $\text{Fe}^{3+}$  sub formă de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , precipitat gelatinos roșu-brun, utilizînd ca reactiv  $\text{NH}_4\text{OH}$ , după reacția:

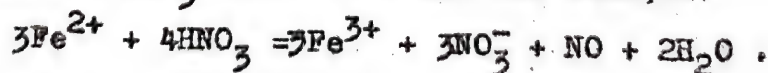


Precipitatul se filtrează, se spală, se usucă și se calcinează. Prin calcinare  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se transformă în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , după reacția:



care se cîntărește.

Ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  trebuie oxidați în prealabil la  $\text{Fe}^{3+}$ , deoarece ionii  $\text{Fe}^{2+}$  nu precipită cantitativ cu  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Oxidarea se poate face cu  $\text{HNO}_3$  conc. cînd are loc reacția:



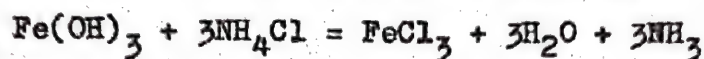
Mai pot fi utilizate ca oxidanți și alte substanțe ca de exemplu  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau apa de brom, care însă trebuie îndepărtate complet din soluție înainte de precipitare.

Pentru prevenirea formării sistemelor coloidale și pentru coagularea rapidă, cu formarea de precipitat amorf, precum și pentru a evita obținerea unor rezultate mai mari, datorită



adsorbției ionilor străini din soluția de analizat, se adaugă  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sau, mai puțin recomandabil,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . În același scop, precipitarea se efectuează la cald ( $75^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ ).

Dacă precipitarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a fost condusă în prezența ionilor  $\text{Cl}^-$ , aceștia trebuie îndepărtați complet prin spălare, deoarece în timpul calcinării are loc reacția:



cu formarea  $\text{FeCl}_3$  volatile, care ar duce la pierderi de  $\text{Fe}^{3+}$ .

În cazul utilizării  $\text{HNO}_3$  pentru oxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$ , nu mai este necesar să se introducă  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , deoarece excesul de  $\text{HNO}_3$  reacționează cu  $\text{NH}_4\text{OH}$  adăugat, formând electrolitul  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

O serie de ioni jeneză determinarea:

ionii  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , și  $\text{Zr}^{4+}$  precipită cu hidroxidul de amoniu odată cu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

ionii  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  și  $\text{SiO}_3^{2-}$  precipită sub formă de săruri de fier, la neutralizarea soluției, în timpul adăugării hidroxidului de amoniu;

acizii tartric, citric și multe combinații organice cu grupe hidroxilice precum și ionii  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  împiedică precipitarea hidroxidului de fier, deoarece formează combinații complexe stabile cu ionul  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ionii jenați se îndepărtează prin metode corespunzătoare, înainte de precipitarea ionului  $\text{Fe}^{3+}$ .

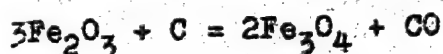
Ionii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc, deși nu precipită cu hidroxidul de amoniu, coprecipită cu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dacă sînt prezenți în cantități mari. De aceea precipitarea trebuie efectuată în absența cantităților mari de asemenea ioni, sau, după precipitare și spălarea precipitatului, acesta se dizolvă și se reprecipită  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Reacția de precipitare a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  începe în mediu acid la

pH = 2-3 și la temperatura de 75-90°C și este cantitativă în mediu slab alcalin la pH = 7-9. De aceea excesul de reactiv, poate fi foarte mic.

Nu se recomandă să se utilizeze ca reactiv la precipitarea  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , hidroxizii alcalini NaOH, KOH, deoarece precipitatul de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reține hidroxizii alcalini, obținându-se rezultate mai mari.

În timpul calcinării trebuie să se evite trecerea parțială a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în oxid de fier redus datorită cărbunelui provenit din hirtia de filtru, după reacția:



Oxidul feroferic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se obține și dacă calcinarea se face la o temperatură peste 1100°C.

Pentru a trece din nou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , după răcirea creuzetului cu oxizi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se adaugă o picătură de  $\text{HNO}_3$  și se încălzește creuzetul cu precauție la flacăra de gaz, pînă ce excesul de acid azotic se îndepărtează, apoi se calcinează la 850°-1000°C. Cu acidul azotic are loc reacția:



#### Modul de lucru.

Soluția probei de analizat cu un volum de 25-30 ml și cu un conținut de fier de 0,1-0,15 g se tratează cu un ml de  $\text{HNO}_3$  conc. și se încălzește cu grijă la fierbere timp de 5-10 minute, se diluează pînă la aproximativ 100 ml cu apă distilată și se încălzește la 75°-90°C.

La soluția fierbinte se adaugă sub agitare, soluția de  $\text{NH}_4\text{OH}$  10% pînă cînd soluția din pahar miroase slab a amoniac.

După depunerea precipitatului, soluția fierbinte se filtrează prin filtru cantitativ cu pori mari lăsînd pe cît pos-



bil precipitatul în pahar.

Se spală precipitatul în pahar de 4-5 ori cu o soluție fierbinte de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2% căreia în prealabil i s-a adăugat soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  până la miros slab de amoniac.

Se aduce apoi precipitatul cantitativ pe filtru. Cantitățile mici de precipitat de pe pereții paharului, care nu se pot antrenă cu apă, se aduc pe filtru cu ajutorul unei bucăți mici de hîrtie de filtru înfășurată pe capătul unei baghete de sticlă și apoi umezită. Această hîrtie de filtru se aduce apoi peste restul de precipitat din filtru.

Se continuă spălarea precipitatului pe filtru pînă cînd au fost îndepărtați complet ionii de  $\text{Cl}^-$  (proba cu  $\text{AgNO}_3$  efectuată asupra a 10-15 picături de filtrat, acidulat cu  $\text{HNO}_3$ ).

Filtrul cu precipitatul spălat se usucă la etuvă și se introduce într-un creuzet cîntărit, adus la greutate constantă.

La început se încălzește creuzetul la o temperatură cît mai joasă pentru arderea filtrului și apoi se calcinează la temperatura de  $850^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ . După răcire în exicator, se cîntărește.

Se repetă calcinarea, răcirea în exicator și cîntărirea, pînă la greutate constantă.

#### Calculul rezultatelor analizei.

Conținutul procentual de fier din proba analizată se calculează cu relația:

$$\text{Fe \%} = \frac{b}{a} \cdot 0,6994 \cdot 100$$

în care:

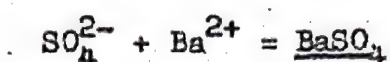
a = cantitatea de substanță luată în analiză (g)

b = cantitatea de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținut (g).

### 7.1. DOZAREA GRAVIMETRICĂ A $\text{SO}_4^{2-}$ DIN SULFATI SOLUBILI,

#### SUB FORMA DE $\text{BaSO}_4$ .

Dozarea gravimetrică a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  se bazează pe reacția de precipitare:



Se obține  $\text{BaSO}_4$ , precipitat alb, cristalin, grăunțos cu  $P_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$ , care se filtrează, se calcinează și se cântărește ca  $\text{BaSO}_4$ .

Pentru a se obține un precipitat cât mai pur, este necesar ca precipitarea să se efectueze în soluție clorhidrică, cu pH-ul sub 2 și la o temperatură apropiată de temperatura de fierbere.

Unii ioni, ca de exemplu  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  precipită în soluții acide, sub formă de acizi. Ioni  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  etc, coprecipită cu  $\text{BaSO}_4$  dacă sînt în concentrație mare. Ioni  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{ClO}_3^-$  măresc solubilitatea  $\text{BaSO}_4$ . Ionul  $\text{CrO}_4^{2-}$  precipită și el, odată cu  $\text{BaSO}_4$ , sub formă de  $\text{BaCrO}_4$ .

Toți acești ioni trebuie îndepărtați din soluție înainte de precipitarea ionului  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Din produsul de solubilitate al  $\text{BaSO}_4$ , rezultă oă solubilitatea acestui precipitat este destul de mică: în 100 ml apă distilată se dizolvă 0,25 mg  $\text{BaSO}_4$ . Dar solubilitatea precipitatului crește de zeci de ori în prezența acidului clorhidric, a unor ioni străini ca:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , precum și prin ridicarea temperaturii. Pentru micșorarea solubilității precipitatului, se introduce un exces de reactiv de precipitare (de obicei soluție  $\text{BaCl}_2$ ) egal cu 10-50% din cantitatea necesară pentru reacția stoichiometrică.

Pentru a se obține un precipitat cu cristali mari, pre-



precipitarea se execută cu o soluție de reactiv diluată (aproximativ 0,1 N), reactivul se introduce cu picătura și se agită energic cu bagheta de sticlă după adăugarea fiecărei picături de reactiv. Din acest motiv, operația de precipitare trebuie să dureze cel puțin 10-15 minute. Excesul de reactiv necesar se poate introduce mai repede.

Precipitatul de  $\text{BaSO}_4$  fiind cristalin și grăunțos, este necesar să se lase să stea 2-3 ore pe baie de apă fierbinte, agitând soluția din timp în timp. În acest interval are loc dizolvarea cristalelor mici și creșterea celor mari, ceea ce ușurează filtrarea și spălarea precipitatului și micșorează cantitatea de precipitat ce se dizolvă în timpul spălării lui. Tot în acest timp are loc și depunerea pe suprafața cristalelor a  $\text{BaSO}_4$  din soluție, deoarece  $\text{BaSO}_4$  formează ușor soluții supra-saturate.

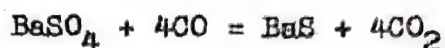
Pentru a micșora pierderile de  $\text{BaSO}_4$ , filtrarea se efectuează după răcirea soluției până la temperatura camerei.

Filtrarea se efectuează într-un filtru cu porii fini (bandă albastră) potrivit pentru precipitatele cristaline grăunțose.

De solubilitatea precipitatului de  $\text{BaSO}_4$  trebuie să se țină seama și la spălarea precipitatului. Pentru a avea pierderi minime de  $\text{BaSO}_4$  spălarea se efectuează cu apă rece (eventual acidulată slab cu  $\text{HCl}$ ). Volumul total al apei de spălare nu trebuie să depășească 200 ml. După 4-5 spălări se verifică existența, în ultima apă de spălare, a ionilor  $\text{Cl}^-$  sau  $\text{Ba}^{2+}$ , culegând 1-2 ml apă de spălare care se saturează din pînă și tratând-o cu 1-2 picături de soluție de  $\text{AgNO}_3$ , respectiv  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

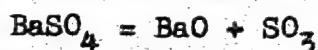
În timpul arderii hîrtiei de filtru, la începutul calcinării precipitatului, poate avea loc reducerea parțială a

BaSO<sub>4</sub> cu cărbunele provenit din carbonizarea hîrtiei de filtru sau cu CO provenit din arderea incompletă a cărbunelui, după reacțiile:



Pentru a evita aceste reacții, carbonizarea hîrtiei de filtru și arderea cărbunelui rezultat trebuie să se efectueze la o temperatură cît mai joasă (fundul creuzetului să fie roșu închis, de abia vizibil) și cu creuzetul înclinat pentru a asigura accesul aerului necesar arderii cărbunelui.

Dacă temperatura de calcinare (după arderea filtrului) depășește 800°C poate avea loc disocierea termică parțială a BaSO<sub>4</sub>, după reacția:



ceea ce, evident, duce la micșorarea rezultatelor.

Pentru a trece din nou, atît BaS cît și BaO, în BaSO<sub>4</sub>, unii autori recomandă tratarea precipitatului răcit, în creuzet, cu 2-3 picături de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., evaporarea cu atenție a excesului de acid și apoi calcinarea precipitatului. Chiar și în acest caz, rezultatele obținute pot fi eronate, dacă nu se lucrează cu extrem de multă atenție. De aceea este mai recomandabil să se conducă corect calcinarea precipitatului, pentru ca reacțiile menționate mai sus să nu poată avea loc.

#### Modul de lucru.

Soluția probei de analizat cu volumul de aproximativ 100 ml și cu un conținut de 0,15-0,20 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se tratează cu 5 ml soluție 2 N de HCl, se încălzește la fierbere și se precipită cu o soluție fierbinte, 0,1 N de BaCl<sub>2</sub> (50 ml).

Imediat după depunerea precipitatului se încearcă dacă



precipitarea a fost completă, introducând în soluția limpede, pe baghetă, 2-3 picături de reactiv de precipitare. Dacă se formează o turbureală, se continuă precipitarea cu încă 10-20 ml soluție de reactiv.

Se lasă pe baie de apă fierbinte timp de 2-3 ore, agitând soluția din când în când.

Se lasă să se răcească și, fără să se tulbure soluția, se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu pori fini, trecînd pe filtru numai soluția de deasupra precipitatului. Precipitatul se spală de 3-4 ori în pahar, cu cîte 10-15 ml apă distilată rece, aducînd apele de spălare pe filtru. Apoi se aduce precipitatul cantitativ pe filtru; cristalii de  $\text{BaSO}_4$  care eventual aderă la pereții paharului se desprind cu partea de cauciuc a baghetei de sticlă sau cu o bucată de filtru înfășurată pe virful baghetei, care apoi se aduce tot în filtru. Dacă este necesar, se continuă spălarea cu apă distilată rece pe filtru pînă cînd proba pentru ioni  $\text{Cl}^-$  sau  $\text{Ba}^{2+}$  este negativă.

Se usucă la etuvă, apoi se calcinează în creuzet tarat, la început la o temperatură cît mai scăzută pentru carbonizarea hîrtiei de filtru, apoi creuzetul se înclină și se continuă calcinarea, de asemenea la o temperatură cît mai scăzută, pînă ce tot cărbunile de la hîrtia de filtru a ars și precipitatul rămîne alb. Se așează apoi creuzetul drept și se continuă calcinarea încă 25-30 minute la o temperatură de aproximativ  $800^\circ\text{C}$ , după care se lasă să se răcească în exicator și se cîntărește. Se repetă calcinarea 10-15 minute, răcirea în exicator și cîntărirea pînă la greutate constantă.

#### Calculul rezultatului.

Conținutul procentual de  $\text{SO}_3$  din proba analizată se calculează cu relația:

$$SO_3 \% = \frac{b}{a} \cdot \frac{SO_3}{BaSO_4} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de probă luată în lucru (g)

b = cantitatea de  $BaSO_4$  obținută (g)

$$\frac{SO_3}{BaSO_4} = 0,3429$$

Observații. În cazul când conținutul de  $SO_4^{2-}$  al probei analizate nu se cunoaște nici măcar cu aproximație, precipitarea se efectuează cu aproximativ 10 ml soluție 0,1 N  $BaCl_2$ . După depunerea precipitatului, se încearcă cu 2-3 picături de soluție de reactiv introduse pe baghetă și dacă nu mai apare o turbureală, precipitarea se consideră terminată. Dacă însă apare o turbureală se mai introduc 5 ml reactiv de precipitare, se așteaptă ca precipitatul să se depună din nou și se încearcă din nou cu 2-3 picături dacă precipitarea a fost completă. Încercările se repetă pînă ce o asemenea încercare nu mai produce nici o turbureală în soluția limpede de deasupra precipitatului. Apoi se continuă analiza ca mai sus.

Dacă conținutul de ioni  $SO_4^{2-}$  din proba analizată este foarte mic, filtrarea se efectuează a doua zi după precipitare.

În mod analog se determină sulful din compuși în care se găsește în diferite stări de oxidare ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  etc.) după aducerea convenabilă a substanței de analizat în soluție și oxidarea sulfurii la  $SO_4^{2-}$  (vezi referatele următoare).

## 7.2. DETERMINAREA SULFURII ÎN MINERALE SI CONCENTRATE

### DE PLUMB, CUPRU, ZINC SI PIRITA

Sulfurii este trecut în  $SO_4^{2-}$  prin dezagregare acidă cu amestec Lunge (3 părți soluție  $HNO_3$ ,  $d = 1,40$  și 1 parte soluție  $HCl$ ,



$d = 1,19$ ). După separarea hidroxizilor din grupa hidroxidului de amoniu prin precipitare cu hidroxid de amoniu, ionul  $SO_4^{2-}$  format se precipită în mediu acid cu clorură de bariu și se dozează gravimetric.

#### Modul de lucru.

În funcție de conținutul de sulf din probă, se cântăresc 0,25-2 g probă mărunțită. Proba se aduce într-un pahar de 400 ml, se umețează cu puțină apă, apoi se adaugă 20 ml amestec oxidant (vezi mai sus) și se acoperă paharul cu o sticlă de ceas. După terminarea degajării abundente de vapori nitroși, se adaugă 2-3 picături brom. Se acoperă paharul și se lasă în repaus circa o oră apoi se încălzește pe baie de nisip până la fierbere. Dacă se separă sulf se mai adaugă 2-3 picături de brom și se repetă încălzirea până la completa oxidare a sulfului.

Se ridică sticla de ceas, se spală cu puțină apă deasupra paharului, apoi conținutul acestuia se evaporă la uscare pe o baie de apă fierbinte (pe baie de nisip o parte din  $SO_3$  s-ar putea pierde).

Se răcește, se tratează cu 5 ml HCl conc. și se evaporă din nou la uscare. Se repetă această operație încă de două ori. După ultima uscare și după dispariția mirosului de HCl, se introduce paharul într-o etuvă electrică la  $120^\circ \pm 5^\circ C$  și se menține timp de două ore. După răcire, la rezidul obținut se adaugă 5 ml HCl conc., se lasă paharul să stea acoperit timp de 10 minute, apoi se adaugă 100 ml apă fierbinte și se încălzește la fierbere.

Se precipită fierul cu hidroxid de amoniu (1:1), adăugat în mic exces, se lasă pe baia de apă fierbinte 10-15 minute sau se fierbe 2-3 minute pentru precipitare. După depunerea

precipitatului, se filtrează soluția limpede prin decantare printr-o hîrtie de filtru cu pori mari. Se spală precipitatul de două ori, în pahar, cu apă fierbinte, adăugînd apele de spălare în filtratul inițial. Soluția obținută, conținînd sulful din probă sub formă de  $\text{SO}_4^{2-}$ , se păstrează.

Precipitatul de pe filtru se aduce în același pahar, în care a fost obținut și se dizolvă cu 10-15 ml soluție HCl (1:1). Se adaugă 100 ml apă și se repetă precipitarea și filtrarea ca mai sus, culegîndu-se filtratul și apele de spălare în același vas care conține filtratul obținut anterior.

Soluției totale i se adaugă 2 picături soluție metiloranj (0,1%), se încălzește și se tratează cu acid clorhidric conc. picătură cu picătură pînă la neutralizare și apoi 1 ml în exces, continuîndu-se încălzirea pînă la fierbere.

În soluția fierbinte se precipită ionul  $\text{SO}_4^{2-}$  cu 30 ml soluție 10% de  $\text{BaCl}_2$  încălzită la fierbere. Analiza se continuă mai departe ca la determinarea precedentă.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de sulf din proba analizată se calculează cu relația:

$$S \% = \frac{b}{a} \cdot 13,74$$

în care:

a = cantitatea de probă luată în lucru (g)

b = cantitatea de  $\text{BaSO}_4$  obținută (g)

### 7.3. DETERMINAREA GRAVIMETRICA A SULFULUI ÎN COMPUȘI

#### ORGANICI GREU VOLATILI

Metoda se bazează pe oxidarea substanței organice în condiții în care sulful legat este oxidat la ion sulfuric. Prin



oxidare substanța organică se distruge. Drept oxidanți se utilizează azotatul de potasiu, acidul azotic, peroxidul de sodiu etc. Ionul sulfuric format se determină gravimetric.

Metoda este aplicabilă la analiza tuturor combinațiilor organice greu volatile, care conțin sulf.

#### Modul de lucru.

Intr-o capsulă de argint sau de nichel se topesc 8 g KCH și 1 g  $\text{KNO}_3$ , adăugând puțină apă distilată. Pentru aceasta, capsula se așează în deschizătura unei foi de azbest, așezată pe inelul stativului (sau pe un tripied) și se topește cu grijă conținutul capsulei la flacăra unui bec (se poartă obligator echelari de protecție).

După topire se lasă masa să se răsească, se adaugă 0,2-0,5 g din proba de analizat bine majorată și se topește din nou. Se amestecă masa cu o spatulă de argint sau de nichel și se intensifică încălzirea treptat (pentru a evita împrăștierea masei) până când masa devine albă. Dacă masa nu devine albă, se mai adaugă puțin azotat de potasiu, fin pulverizat.

După terminarea procesului de oxidare, se lasă masa din capsulă să se răcească și se dizolvă în 30-40 ml apă fierbinte. Se scurge soluția într-un pahar și se clătește capsula cu apă, aducându-se apele de spălare în același pahar. Soluția obținută se acidulează cu acid clorhidric conc. până la roz față de metilorenj, se adaugă 1 ml în exces și se analizează mai departe ca la determinarea gravimetrică a ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  în sulfati solubili. Dacă la acidularea soluției cu HCl apare un precipitat de  $\text{AgCl}$ , în cazul când s-a folosit capsulă sau spatulă de argint, soluția se filtrează înainte de a continua analiza.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de sulf total în substanță organică analizată, se calculează cu relația:

$$S \% = \frac{b}{a} \cdot 13,73$$

în care:

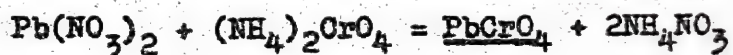
a = cantitatea de probă cântărită (g)

b = cantitatea de  $\text{BaSO}_4$  obținută (g).

8. DETERMINAREA PLUMBULUI ÎN SARURILE SALE SOLUBILE,

SUB FORMA DE CROMAT DE PLUMB ( $\text{PbCrO}_4$ )

Metoda se bazează pe reacția dintre ionul  $\text{Pb}^{2+}$  și ionul  $\text{CrO}_4^{2-}$ , cu formarea cromatului de plumb ( $\text{PbCrO}_4$ ), precipitat galben, care se filtrează, se spală, se usucă și se cântărește. Are loc reacția:



Solubilitatea cromatului de plumb este destul de mică: la  $20^\circ\text{C}$  produsul de solubilitate al său este  $2 \cdot 10^{-14}$ .

Precipitatul este dens, stabil și ușor de filtrat.

În soluție puternic acidă ( $\text{pH}=1$ ) este solubil; la o concentrație mai mică în ioni  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} = 4,5$ ) adsorbe puțin cromat; în soluție puternic alcalină ( $\text{pH} = 11$ ) precipitatul este roșu, ca urmare a formării de cromat bazic, iar la concentrații foarte mari în ioni  $\text{OH}^-$  se dizolvă. De aceea domeniul optim de formare cantitativă a precipitatului pur este cuprins între  $\text{pH} 1$  și  $4,5$  (soluție acidulată cu acid acetic sau conținând tampon acetic).

În prezența ionilor  $\text{Cl}^-$  coprecipitată și  $\text{PbCl}_2$  și de aceea se recomandă precipitarea din soluții care nu conțin

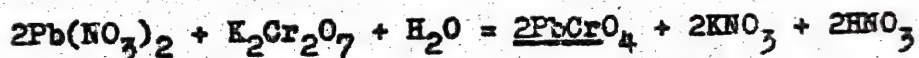


acest ion (azotice sau acetice).

Deoarece în aceleași condiții mulți alți ioni ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  etc.) dau precipitate cu ionul  $\text{CrO}_4^{2-}$ , metoda nu este specifică. Importanța sa practică stă în aceea că, pe de o parte determinarea este rapidă, iar pe de altă parte, că precipitatul de  $\text{PbCrO}_4$  se obține direct din soluții de sulfat de plumb în acetat de amoniu. În acest ultim caz, precipitatul adsorbe cantități mici de reactiv de precipitare, datorită valorii nepotrivite a pH-ului (aproximativ 7) și rezultatele sînt cu 0,5% mai mari.

Cromatul de Pb este stabil pînă la  $680^\circ\text{C}$ , după care se descompune.

Ca reactiv de precipitare se poate folosi și o soluție 5%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



În timpul precipitării are loc eliberarea de ioni de  $\text{H}^+$  și de aceea trebuie să se lucreze în prezență de 0,2-0,3 g acetat de sodiu sau acetat de amoniu. Dar în acest caz, precipitatul adsorbe puțin reactiv și rezultatele sînt cu 0,5% mai mari.

#### Modul de lucru.

Soluția aproape neutră a probei de analizat cu un volum de aproximativ 100 ml și conținînd 0,1-0,3 g plumb sub formă de azotat sau acetat, se tratează cu 2-5 ml soluție 2 N de acid acetic, se încălzește la fierbere și se precipită cu o soluție 3% de cromat de amoniu, adăugat picătură cu picătură, în cantitate de două ori mai mare decît cea necesară stoichiometric.

Soluția cu precipitat se fierbe 10 minute, timp în care precipitatul galben trece în forma slab portocalie, ușor de

filtrat.

Se lasă apoi să stea 2 ore. În acest timp precipitatul se depune și soluția rămâne limpede și galbenă, datorită excesului de reactiv de precipitare.

Se filtrează prin creuzet filtrant cu pori fini ( $G_3$  sau  $G_4$ ), se opală cu 50 ml soluție 0,3% de  $(NH_4)_2CrO_4$  și apoi cu 20 ml apă distilată.

Se usucă 2 ore la  $120^\circ-140^\circ C$ .

După răcire (30 minute) se cântărește.

#### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de plumb din proba analizată se calculează cu relația:

$$Pb \% = \frac{b}{a} \cdot 0,64108 \cdot 100 \text{ în care:}$$

a = cantitatea de probă din soluția luată în lucru (g)

b = cantitatea de  $PbCrO_4$  obținută (g).

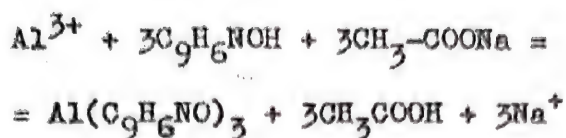
#### 9. DETERMINAREA ALUMINIULUI CA OXICHINOLINAT

Aluminiul se poate determina prin precipitare cu hidroxid de amoniu și cântărire ca  $Al_2O_3$ , așa cum se determină și fierul.

Precipitarea sub formă de oxichinolinat, în anumite condiții de lucru, permite separarea aluminiului de alți ioni dintre care  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  etc. În afară de aceasta, precipitatul de oxichinolinat de aluminiu este cristalin, ceea ce ușurează mult filtrarea și spălarea, micșorează posibilitatea impurificării lui cu substanțe străine din soluție și permite filtrarea prin creuzet filtrant, deci fără să fie necesară calcinarea.

În timpul precipitării are loc reacția:





Oxichinolinatul de aluminiu are produsul de solubilitate  $P_s = 1,03 \cdot 10^{-29}$  ceea ce corespunde la aproximativ  $6 \cdot 10^{-7}$  g aluminiu într-un litru de soluție saturată. Totuși solubilitatea precipitatului crește mult în soluții de acizi minerali și chiar în soluții concentrate de acid acetic.

Precipitarea este completă în soluții cu  $\text{pH} > 5$ .

Ca reactiv de precipitare se folosește o soluție de oxichinolină în acid acetic.

Excesul de reactiv nu trebuie să fie prea mare, deoarece oxichinolina se dizolvă greu în apă și poate mări masa precipitatului. Pentru îndepărtarea excesului (moderat) de oxichinolină, precipitatul se spală de 2-3 ori cu apă fierbinte.

Intrucât precipitatul corespunde formulei chimice (vezi reacția) și este stabil la încălzire până la  $130^\circ\text{C}$ , forma de cântărire este oxichinolinatul de aluminiu, deși există posibilitatea calcinării și cântăririi sub formă de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dacă nu se iau măsuri speciale, cationii  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ș.a. precipită cu oxichinolina din soluții acetice, amoniacale sau puternic alcaline.

Anionii  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  ș.a. interferează, deoarece formează precipitate cu ionul  $\text{Al}^{3+}$  la neutralizarea soluției.

În prezența ionului tartric și a altor substanțe organice, care formează complecși cu ionul  $\text{Al}^{3+}$ , precipitarea nu are loc.

De aceea este necesar ca, înainte de precipitare, toți ionii care interferează să fie îndepărtați din soluție.

### Modul de lucru.

Soluția probei de analizat (din care au fost îndepărtati ionii care interferă, cu un conținut de 0,01-0,05 g aluminiu și, pe cât posibil, fără acizi liberi) se tratează cu o soluție acetică de 3-4% oxichinolină. Pentru precipitarea a 0,01 g aluminiu sînt necesare aproximativ 0,16 g oxichinolină, adică 4 ml soluție 4%. Pentru precipitarea completă trebuie să se ia 5-6 ml soluție 4% oxichinolină pentru 0,01 g aluminiu.

După introducerea reactivului, soluția se diluează la 100-150 ml, se încălzește la fierbere și se tratează cu soluție 2 N de acetat de amoniu sau de sodiu, agitînd continuu, pînă cînd nu se mai formează precipitat gălbui de oxichinolinat de aluminiu. Se lasă 1-2 minute pentru ca precipitatul să devină cristalin, apoi se adaugă încă cîte 10 ml de soluție de acetat de amoniu sau de sodiu pentru fiecare 0,01 g aluminiu. Se lasă în continuare pe baie fierbinte 10 minute.

După depunerea precipitatului se observă dacă soluția de deasupra lui este colorată în galben, ceea ce înseamnă că oxichinolina este în suficient exces.

După răcire, se filtrează prin creuzet filtrant  $G_3$ , se spală de 2-3 ori cu cîte 10 ml apă fierbinte și apoi cu cîte 10 ml apă rece, pînă ce filtratul trece incolor.

Creuzetul filtrant cu precipitatul se usucă în etuvă la 120-130°C pînă la greutate constantă.

### Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de Al sau  $Al_2O_3$  din proba analizată se calculează cu relația:

$$\% Al = \frac{b}{a} \cdot 0,0587 \cdot 100 \quad \text{sau, respectiv,}$$

$$\% Al_2O_3 = \frac{b}{a} \cdot 0,1109 \cdot 100$$



în care:

$b$  = masa precipitatului obținut (g)

$a$  = masa probei luată în lucru (g).

Observație. Soluția de oxichinolină se prepară astfel:

4 g oxichinolină se dizolvă în 5-6 ml acid acetic glacial, apoi soluția se diluează la 100 ml și se tratează picătură cu picătură cu soluție de hidroxid de amoniu până se obține o tulburare slabă care se dizolvă cu câteva picături de acid acetic diluat.

### 19. SCHEMA UNEI ANALIZE COMPLETE.

#### Analiza calcarelor.

În mod obișnuit, în calcare se determină: umiditatea (apa higroscopică), pierderile la calcinare (apa de constituție, bioxidul de carbon, alte substanțe volatile), substanțele insolubile în acid clorhidric (bioxidul de siliciu și o cantitate mică de oxizi metalici), suma oxizilor ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxidul de calciu și oxidul de magneziu.

În unele cazuri, este necesar să se determine separat  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foarte rar este necesar să se determine conținutul de mangan.

Umiditatea se determină pe o probă de 2-2,5 g introdusă într-un creuzet de platină sau de porțelan și uscată la etuvă la  $105^\circ\text{C}$ - $110^\circ\text{C}$ , până la greutate constantă, cum s-a arătat la p. 298 ).

Pierderile la calcinare. După determinarea umidității, creuzetul cu proba uscată se calcinează puternic ( $1000$ - $1100^\circ\text{C}$ ). Se răcește în exicator și se cântărește. Operațiile se repetă până la greutate constantă.

$$\% \text{ pierderi la calcinare} = \frac{b - a}{a} \cdot 100$$

în care:

a = masa probei inițiale (g)

b = masa probei înainte de calcinare (g)

c = masa probei după calcinare (g).

Pentru analiza în continuare se poate pleca fie de la rezidul obținut după determinarea pierderilor la calcinare fie de la o altă probă de calcar proaspăt măjarată.

Substanțele insolubile în acid clorhidric. Într-un pahar de laborator se cântărește aproximativ 1 g probă și se adaugă 10 ml apă distilată. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și, pe la clocul paharului, se introduce treptat aproximativ 10 ml acid clorhidric concentrat, așa fel încât degajarea bioxidului de carbon să nu fie prea violentă. Se diluează apoi soluția la 100 ml cu apă distilată, se fierbe 5 minute pe sită cu flacără mică și se lasă în repaus pentru depunerea rezidului.

Se filtrează soluția prin filtru cu peri fini, se spală paharul și filtrul cu apă fierbinte, prinzând filtratul și apele de spălare într-un flacon cotate de 250 ml.

Filtrul cu precipitatul se usucă, se calcinează într-un creuzet de porțelan tarat, întâi cu o flacără mică până arde hirtia de filtru și apoi mai puternic, până la greutate constantă.

$$\% \text{ insolubile în HCl} = \frac{b}{a} \cdot 100$$

în care:

b = masa rezidului insolubil (g)

a = masa probei luată în lucru (g)

Suma oxizilor. Soluția din flaconul cotate, cu filtratul și apele de spălare de la separarea substanțelor insolubile în acid clorhidric, se lasă să se răcească la temperatura camerei,



se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează.

Se iau, de exemplu, 100 ml din soluția obținută, într-un pahar de 200 ml, se încălzește ușor, se oxidează  $\text{Fe}^{2+}$ , eventual prezent, cu  $\text{HNO}_3$  conc.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau apă de  $\text{Br}_2$  și se lucrează mai departe ca la p. 308 (Determinarea gravimetrică a fierului).

În aceste condiții precipită atât fierul cât și aluminiul sub formă de hidroxizi.

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{n_1 \cdot g \cdot 100}{n_2 \cdot a}$$

în care:

a = masa probei luată în lucru (g)

g = masa sumei oxizilor (g)

$n_1$  = volumul flaconului cotelat din care s-a măsurat proba pentru determinare (ml)

$n_2$  = volumul de soluție luat pentru determinarea sumei oxizilor (ml).

Dacă este necesar să se determine separat  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , precipitatul, după calcinare, se topește cu  $\text{KHSO}_4$ , după răcire topitura se dizolvă în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat, soluția se aduce într-un flacon cotelat la semn și, dintr-o parte alicotă, se determină fierul, după reducere la  $\text{Fe}^{2+}$ , prin titrare cu soluție 0,1 N de  $\text{KMnO}_4$ , ca la p. 169 (Determinarea permanganometrică a  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Conținutul de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se determină prin diferență.

#### Oxidul de calciu.

Filtratul și apele de spălare de la determinarea sumei oxizilor ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se aduc într-un flacon cotelat de 500 ml și se completează la semn cu apă distilată. Din această soluție se măsoară 100 ml într-un pahar, se adaugă 1 ml  $\text{HCl}$  conc., se încălzește la 80-90°C și se adaugă 25-30 ml soluție

10% de oxalat de amoniu. Se adaugă apoi hidroxid de amoniu pînă la miros persistent. Soluția cu oxalat de calciu format se lasă în repaus cel puțin 2 ore.

Se filtrează prin decantare prin creuzet filtrant  $G_4$ , se spală cu o soluție caldă de oxalat de amoniu 0,01 N, apoi cu apă caldă pînă la reacție negativă pentru ionul  $Cl^-$  și apoi cu alcool și eter. Se usucă la etuvă la  $105^{\circ}C$  sau la vid. În aceste condiții forma de cîntărire este  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ .

Conținutul procentual de CaO se calculează cu relațiile cunoscute.

Determinarea CaO se poate efectua și permanganometric, dacă precipitatul de oxalat de calciu se dizolvă în  $H_2SO_4$  20% și se titrează ionul  $C_2O_4^{2-}$  format, cu soluție 0,1 N de  $KMnO_4$ .

Oxidul de magneziu se determină în filtratul și apele de spălare de la determinarea oxidului de calciu. În acest scop, soluția se evaporă la aproximativ 200 ml, se lasă să se răcească puțin, se adaugă 60 ml soluție concentrată de amoniac, 35 ml dintr-o soluție 10% fosfat alcalin și se agită bine, fără a atinge cu bagheta pereții paharului. Se lasă în repaus cel puțin 12 ore, apoi se filtrează printr-un filtru cu pori mici, spălînd bine pereții paharului cu ajutorul baghetei prevăzută cu vîrf de cauciuc.

Pentru spălare se utilizează o soluție 2% amoniac.

Hîrtia de filtru cu precipitat se usucă și se calcinează la  $1000-1100^{\circ}C$ , în creuzet de porțelan tarat, pînă ce precipitatul se albește. Calculul conținutului de MgO se face în modul cunoscut, ținînd cont că forma de cîntărire este  $Mg_2P_2O_7$ .



### B I B L I O G R A F I E

1. Creitoru V., Lazăr C., Lucrări practice de analiză cantitativă. I. (Gravimetria), Universitatea București, 1969.
2. Erdey L., Theorie und Praxis der Gravimetrischen Analyse, Band I. II. III. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964.
3. Fișel S., Bold A., Mocanu R., Sîrghie I., Chimie analitică cantitativă, Gravimetria.
4. Macarovici C. Gh., "Chimie analitică cantitativă - Gravimetria" ed. 2-a, Ed. tehnică, București, 1955.
5. Popa Gr., Creitoru Vasiliu, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, E.D.P., București 1971.

## CAPITOLUL VI

ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ (ATG) SI

TERMODIFERENTIALĂ (ATD)



## VI. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ (A.T.G.)

Metoda gravimetrică este una dintre cele mai precise metode de analiză și constituie baza de verificare a metodelor analitice rapide.

Posibilitatea de studiu a stabilității termice pentru diferite substanțe prin trasarea curbelor: masă - temperatură sau masă-timp stă la baza analizei termogravimetrice (A.T.G.).

Modificarea greutateii se poate stabili cu o exactitate de 0,5 la 0,1%.

Din 1915 și pînă în prezent, aparatura pentru A.T.G. s-a perfecționat continuu (Honda, Guichard, Vallet, Rigollet, Dubois, Longchambon, Chevenard, Stanton, Brabender, Müller ș.a.).

În fig.32 se prezintă schema de principiu a unei balanțe termice.

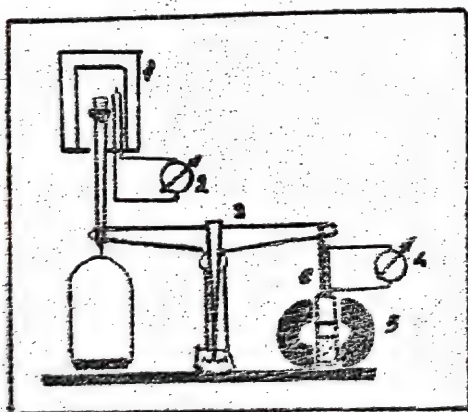


Fig.32

Schema balanței derivate a  
lui Erdey L., Paulik J. și  
Paulik F.

1-cuptorul, 2-termocuplu,  
3-balanța termică, 4-galva-  
nometrul, 5-magnet perma-  
nent, 6-bobină de inducție.

### 1. Principiul metodel.

Substanțele supuse cercetării T.G. se studiază pe curbe înregistrate automat (prin fotografiere sau înregistrare cu penița), care prezintă creșteri, scăderi sau paliere corespunzătoare cistigurilor, pierderilor de masă sau produselor care

rămân constante în tot timpul creșterii temperaturii.

În fig.33 se arată schimbările de greutate suferite de o probă de amidon încălzită între  $20^{\circ}$  și  $800^{\circ}\text{C}$  mărind temperatura uniform cu  $300^{\circ}\text{C}$  pe oră. În intervalul AC, se elimină apa higroscopică, iar în intervalul CD apa de constituție.

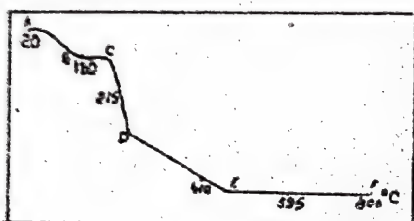


Fig.33

Curba de piroliză a amidonului

s-au putut obține valorile pentru: apa higroscopică, apa de constituție, substanța organică și cenușa.

## 2. Aplicațiile A.T.G.

a. Verificarea metodelor gravimetrice. Majoritatea metodelor de determinare, bazate pe obțineri de precipitate au fost verificate termogravimetric. Astfel din aproximativ 1200 metode propuse (până în 1961) numai aproximativ 400 au fost apreciate ca fiind utilizabile. O contribuție importantă în practica T.G. au adus-o Clément Duval și colaboratorii săi care au studiat peste 1000 precipitate diferite corespunzătoare aproape tuturor elementelor care se pot doza gravimetric. Lucrările lui C.Duval sînt incluse în cartea sa "Inorganic Thermogravimetric analysis" (1943).

b. Limitele de încălzire ale precipitatului și formula produsului cîntărit.

Din curba de piroliză a oxalatului de calciu (fig.34) rezultă următoarele:

Carbonul arde între DE în timp ce palierul EF indică substanța minerală, rămasă în creuzet și care nu mai suferă variații în greutate, în intervalul de temperatură respectiv. În modul acesta, în mai puțin de 3 ore



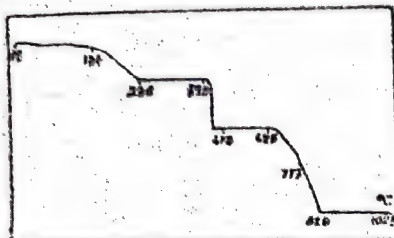
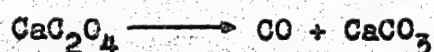


Fig. 34.

- De la temperatura camerei pînă la 100°C  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  este stabil și poate fi cîntărit ca atare. Pierde apa între 100 și 220°C.

- În intervalul 226-398°C, există o orizontală care corespunde oxalatului de calciu anhidru.

- Oxalatul anhidru pierde brusc CO la temperatura de 420°C conform ecuației:



și deci între 420 și 660°C se poate determina  $\text{Ca}^{2+}$  prin cîntărirea carbonatului respectiv.

- Încălzind în continuare,  $\text{CaCO}_3$  se disociază termic, pînă la 840-850°C, pierzînd  $\text{CO}_2$ . Final, se poate doza  $\text{Ca}^{2+}$  prin cîntărirea oxidului între limitele de temperatură 838-1025°C.

c. Verificarea purității și stabilității în atmosferă a reactivilor chimici.

După curbele înregistrate se pot aprecia calitățile reactivilor analitici.

d. Alegerea agenților convenabili pentru precipitare.

S-a constatat că temperatura minimă de calcinare a  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , precipitat cu soluție de amoniac este de 1031°C, în timp ce pentru  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitat cu amoniac gazos, temperatura de calcinare este de numai 475°C.

În cazul  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , s-au semnalat unele fapte prețioase. Astfel, dacă precipitarea se efectuează cu un curent slab de aer încălzit cu amoniac gazos, precipitatul rezultat nu trece prin filtru, iar temperatura la care oxidul de beriliu atinge

o greutate constantă este de  $416^{\circ}\text{C}$ . Examinarea spectrelor Debye-Scherrer ale oxidului arată că acesta nu este cristalizat și deci, contrar opiniei generale recunoscută asupra ușurinței filtrării precipitatelor se vede că această filtrare ușoară nu depinde de starea cristalină ci mai degrabă de forma moleculelor precipitatului.

e. Problema uscării sau calcinării precipitatelor.

Pentru fiecare precipitat există o zonă de uscare sau calcinare, a cărei poziție este indicată de curbe și care trebuie respectată pentru obținerea unor rezultate corecte.

f. Descoperirea unor noi compusi.

Semnalați prin A.T.G., s-a putut dovedi prezența:  $\text{U}_3\text{O}_7$  și s-au găsit metode convenabile pentru prepararea acidului metaboric și acidului metavanadic etc.

g. Descoperirea unor noi metode de separare.

Curbele de piroliză ale  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , obținut prin precipitare cu o serie de reactivi, semnalează și prezența fierului. Curba A.T.G. a  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , precipitat cu sulfat de sodiu, nu mai semnalează prezența fierului. În urma acestor rezultate, s-a descoperit o metodă eficientă de purificare a galiului.

h. Analiza unui amestec binar de elemente.

Se pot doza simultan două elemente care precipită cu același reactiv. De exemplu, se pot doza simultan  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  prin precipitarea lor sub formă de oxalați (fig.35).

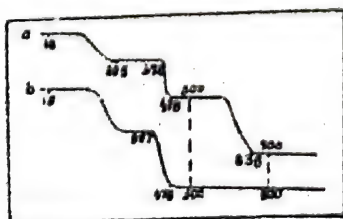


Fig.35

Curbele de piroliză ale oxalaților: a-oxalat de calciu  
b-oxalat de magneziu.



Zonele de stabilitate sînt următoarele:

Tab.4

Compusul	Zona de stabilitate, °C.	Compusul	Zona de stabilitate, °C
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	pînă la 100	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pînă la 176
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	226-398	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	233-397
$\text{CaCO}_3$	420-660	$\text{MgO}$	480 și mai mult
$\text{CaO}$	840 și mai mult		

La 500°C se cîntărește suma  $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ , iar la 900°C,  $\text{CaO} + \text{MgO}$ . Prin diferență se poate calcula conținutul de calciu și magneziu din proba de analizat.

#### ANALIZA TERMODIFERENTIALĂ (A.T.D.).

##### 3. Principiul metodei.

Metoda constă în măsurarea cu ajutorul a două termocuple legate în serie a diferențelor de temperatură între o substanță inertă de referință și materialul studiat, încălzite cu viteză constantă într-un cuptor.

Cît timp între joncțiunile celor două termocuple nu apare nici o diferență de temperatură, penița înregistratorului va trasa o linie dreaptă - linia de bază. La apariția căldurii de tranziție, diferența de temperatură între cele două termocuple produce o forță electromotoare, care provoacă o deplasare a peniței înregistratorului. La terminarea reacției, joncțiunea din probă va căpăta treptat temperatura materialului inert, înregistrîndu-se din nou o treaptă.

Diferențele de temperatură care apar se datoresc reacțiilor exoterme, respectiv endoterme, care au loc în substanța

analizată.

Reacțiile endoterme sau exoterme care însoțesc schimbările termochimice (topirile, recristalizările, transformările în rețeaua cristalină etc.) dau indicații prețioase asupra modificărilor care au loc în substanța studiată, odată cu creșterea sau scăderea temperaturii.

#### Aparatura.

Instalația necesară pentru efectuarea unei A.T.D. se compune dintr-un cuptor cu creșterea programată a temperaturii, în care se găsește un bloc metalic sau ceramic prevăzut cu orificii pentru creuzetele probei și al substanței inerte, un termocuplu diferențial, care măsoară diferența de temperatură (fig. 36).

Gradientul de încălzire trebuie să fie constant pe toată durata analizei. În practică se întrebuintează cel mai mult gradientul de  $5^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ .

Dispozitivele de programare a temperaturii pot fi acționate de motoare electrice sau dispo-

zitive electronice care produc o creștere constantă a tensiunii de alimentare a cuptorului.

A.T.D. se efectuează în aer la presiunea normală, sub

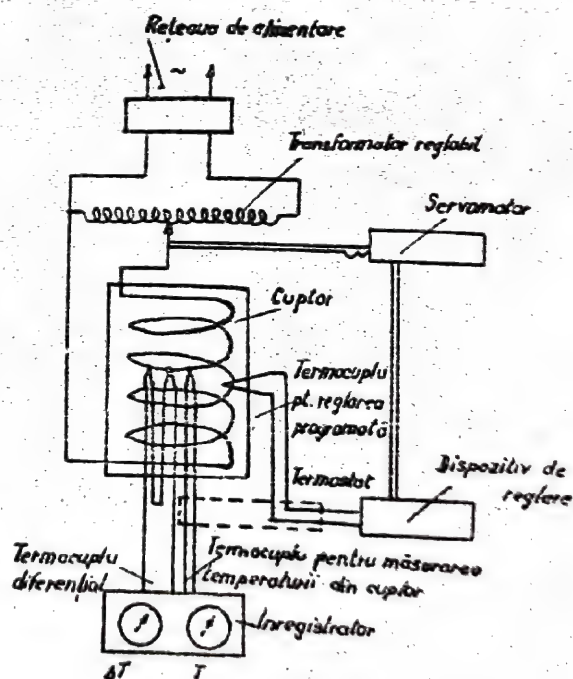


Fig. 36



atmosferă de gaz inert (azot), pentru a evita fenomenele de oxidare, în vid sau la presiune ridicată.

Inregistrarea curbelor A.T.D. se poate face prin citire punct cu punct, fotografie sau cu înregistratoare electronice automate, pe hîrtie.

Materialul inert de referință trebuie să aibă proprietăți termice apropiate de cele ale probei de studiat. Cantitatea folosită va fi și ea apropiată de cea a probei. Ca materiale inerte de referință se folosesc: alumina calcinată la  $1000^{\circ}\text{C}$ , oxidul de magneziu, cuarțul și altele.

#### 4. Aplicații.

A.T.G. se întrebuintează în diverse domenii: geologie, mineralogie, metalurgie, chimie și altele.

A.T.D. se aplică în diferite cercetări de chimie anorganică, organică, macromoleculară etc. În unele cazuri, A.T.D. se asociază cu alte tehnici: analiza chimică, spectrofotometria I.R., röntgenografia etc.

În cercetările chimice A.T.D. dă indicații asupra condițiilor de fixare în cazul schimbărilor de ioni, asupra mecanismelor de reacție, deshidratare, oxidare etc.

În chimia polimerilor cu ajutorul A.T.D. se pot determina: punctele de topire pentru diferiți polimeri, căldurile de topire, gradul de cristalinitate a polimerilor, căldura de polimerizare, gradul de întărire (mațurare) al rășinilor epoxi, temperaturile de tranziție vitroasă, efectele de iradiere etc.

De asemenea, se poate determina existența unui amestec fizic cînd punctele de topire sînt suficient de distanțate unele de altele ș.a.

F. Paulik, J. Paulik și L. Erdey, pornind de la ideea că măsurarea în același timp a modificărilor în greutate și a

variației de căldură în probă au aduce avantajele mării au construit "derivatograful". Schema de principiu a derivatografului este dată în fig. 37.

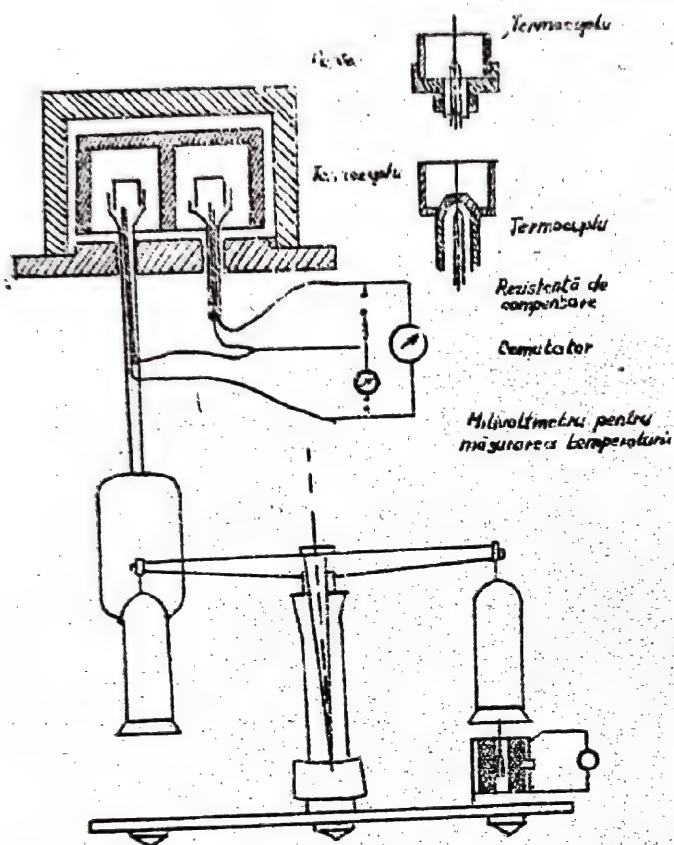


Fig. 37

termică derivată (GTD), în aceeași probă și în aceeași unitate de timp.

Derivatograma unei probe de siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) este dată în fig. 38.

Fenomenele detectabile prin metode termice de analiză sînt de natură fizică și chimică.

Dintre fenomenele termice de natură fizică cităm: topirea, cristalizarea topiturilor, fierberea, sublimarea, devitrificarea, izomorfismul, polimorfismul.

Dintre fenomenele termice de natură chimică cităm: reacții

De acest aparat se înregistrează simultan: temperatura probei sau a substanței termic inertă (T), modificarea conținutului de căldură dintre probă și substanța termic inertă (ATD), modificarea greutății probei în funcție de temperatură (ATG) și viteza modificării schimbului de greutate (gravimetria



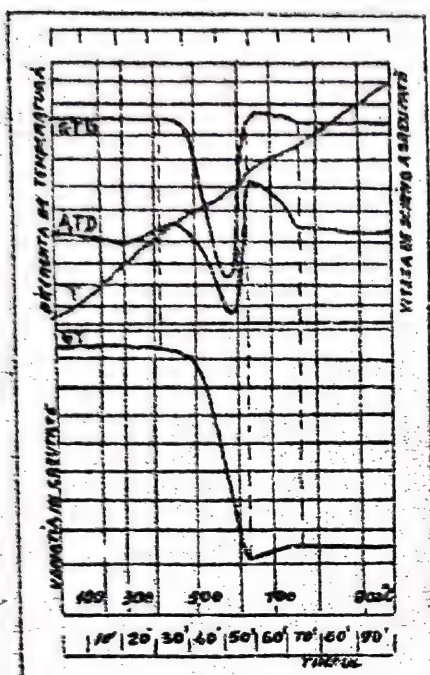


Fig. 38

de deshidratare, reacții de dehidroxilare, reacții de asociere a soluțiilor solide, reacții de descompunere, reacții de combinare și schimb, reacții de reducere și de oxidare.

B I B L I O G R A F I E

- Deval C. - Inorganic Thermogravimetric Analysis, Second Ed., Amsterdam, Elsevier, 1963.
- Topor N. - Analiza termodiferențială și termogravimetrică a minereurilor, Ed.Stiința, Moscova, 1964.
- Toder D. - Metode termice de analiză, în Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol.1, 1970, p.105-168.



CAPITOLUL VII  
ANALIZA DE GAZE

## VII. ANALIZA DE GAZE

### 1. Generalități.

Analiza de gaze are o deosebită importanță din următoarele motive:

- în univers predomină această stare de agregare,
- în industrie, în multe cazuri, materiile inițiale, intermediare sau finite sînt în stare gazoasă și necesită un control permanent al proceselor de fabricație,
- utilizarea rațională a combustibililor la cazanele de abur și cuptoare, necesită un control permanent al compoziției fumului și gazului de cuptoare,
- studiul diferitelor procese în care componenții sînt inițial în stare gazoasă sau rezultă în urma unei reacții sau descompuneri termice,
- studiul diferitelor procese vitale (din regnul animal și vegetal) în care componenții sau unul dintre componenți sînt în stare gazoasă,
- identificarea și determinarea diferitelor impurități toxice din aerul diferitelor întreprinderi industriale, laboratoare etc.

Metodele de analiza gazelor se deosebesc mult de analiza gravimetrică și titrimetrică, în special, datorită particularităților stării de agregare. Aceste particularități se manifestă în: luarea probelor, manipularea probelor și determinarea volumelor.

Analiza gazelor, după tehnica întrebuințată, se împarte în două capitole:

A. Gazometria sau gazvolumetria. Substanța inițială este



solidă sau lichidă și în urma unei reacții chimice sau prin descompunere termică rezultă unul sau mai mulți produși gazoși, care se dozează.

B. Analiza de gaze propriu-zisă, când amestecul inițial este în stare gazoasă. În acest caz, determinările se pot face prin următoarele metode: absorbție, combustie și adsorbție.

Pentru analiza componentilor gazoși se aplică, pe lângă metodele chimice și metode fizico-chimice sau fizice. În multe cazuri, o analiză se efectuează prin metode combinate.

#### A. Determinări gazometrice.

Pentru aceste determinări trebuie să cunoaștem corespondența între cantitatea de substanță cântărită și volumul de gaz rezultat în urma unei reacții chimice, în condiții practice. După reducerea volumului de gaz la condiții normale și aplicând legea lui Avogadro, se poate calcula procentul de component gazos din proba de analizat.

Intrucât în analiză se lucrează cu gaze la presiuni relativ mici, calculele pot fi făcute cu o precizie suficientă aplicând legile gazelor ideale.

Din ecuația de stare a gazelor ideale (Clapeyron-Mendeleev):

$$V_0 = \frac{273 (B - p)}{(273 + t) \cdot 760} \cdot V = f \cdot V$$

în care:

$V_0$  = volumul gazului în condiții normale,

$V$  = volumul măsurat de gaz, în condiții practice

$t$  = temperatura gazului,

$B$  = presiunea barometrică în mm col. Hg,

$p$  = presiunea vaporilor de apă la  $t^{\circ}\text{C}$ , în mm col. Hg,

$f$  = se determină din nomograme (fig.39) sau din tabele chimice

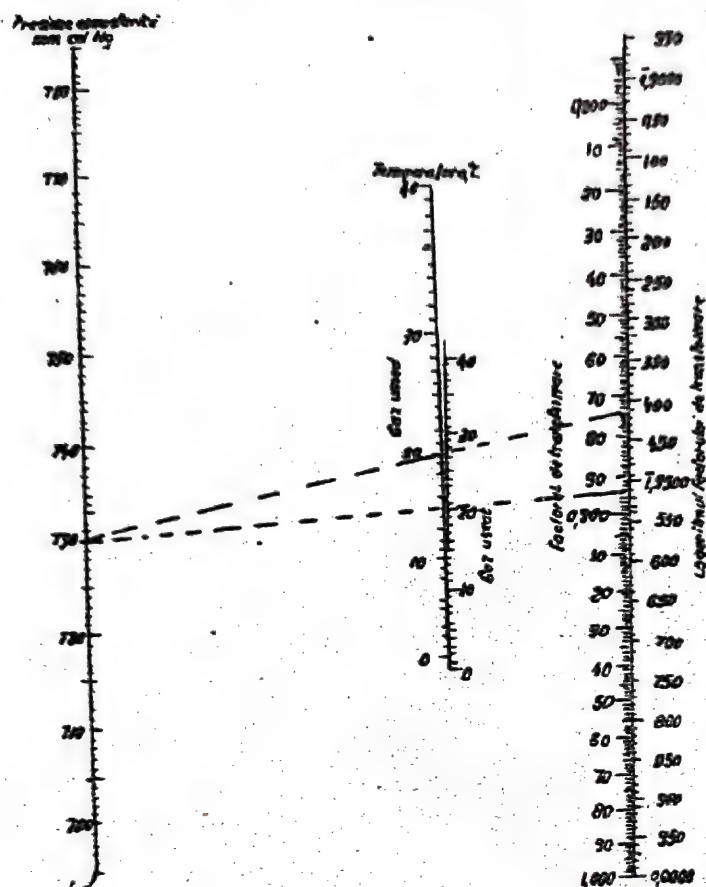


Fig. 39

Nomograma  
pentru redu-  
cerea volume-  
lor de gaz la  
condiții nor-  
male

Ex.  $p = 730$  mm col. Hg, la  $t = 20^{\circ}\text{C}$ , pentru gazul umed,  
 $f = 0,8735$  și  $\lg f = 1,9412$ , iar pentru gazul uscat,  
 $f = 0,8949$  și  $\lg f = 1,9517$ .

B. La analiza gazelor, bazată numai pe măsurarea volumelor de gaze, nu este necesar să se determine presiunea și temperatura la care se efectuează analiza. Practic, toate măsurătorile se execută la temperatura și presiunea aerului atmosferic, la intervale mici de timp una de alta.

#### 1.1. Luarea probelor de gaze.

Luarea corectă a unei probe medii de gaz prezintă o deosebită importanță și se face după anumite reguli bine precizate, prevăzute în standarde (S.T.A.S.-uri).

Când gazul pentru luarea probelor trece prin tuburi, ma-



terialul din care este confecționat tubul este în funcție de compoziția și temperatura gazului. Aceste tuburi nu trebuie să fie atacate de componentele amestecului gazos.

Tuburile de sticlă greu fuzibile pot fi folosite până la temperaturi de  $500^{\circ}\text{C}$ , tuburile de sticlă termostabilă (Pyrex) rezistă până la  $800^{\circ}\text{C}$ , tuburile de cuarț până la  $1000^{\circ}\text{C}$ . La temperaturi mai mari de  $1000^{\circ}\text{C}$  se pot folosi tuburi de porțelan smălțuit (hidrogenul și metanul pot difuza prin tuburile de porțelan resmălțuit).

Tuburile metalice nerăcite, confecționate din oțel, cupru sau plumb, pot fi folosite la temperaturi relativ scăzute, aproximativ până la  $250^{\circ}\text{C}$ . La temperaturi mai înalte aceste tuburi trebuie răcite.

Vasele pentru luarea probelor, depind de felul și de volumul gazului ce trebuie luat pentru analiză:

1. pipete de gaz de 250-500 ml
2. pipete de gaz (a) cu vas de nivel (b) (fig.40).
3. aspiratoare (hidraulice, prin vidare etc.)

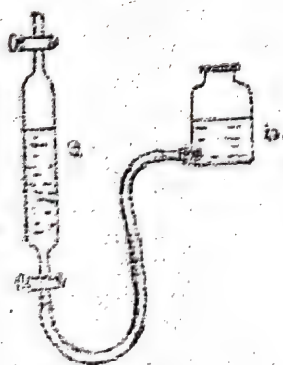


Fig.40.

Indepărtarea aerului din aceste vase se poate face prin vidare, umplerea vasului cu apă, spălarea vasului cu gazul de analizat etc.

#### 1.2. Aparate pentru măsurarea volumelor de gaz.

Pentru măsurarea volumelor mici, se întrebunțează biurete speciale (Hempel, Orsat, Bunte etc.). Manipularea, respectiv umplerea și golirea cu gaz se face cu ajutorul lichidelor

de închidere.

În funcție de natura componentilor gazoși, se aleg lichidele de închidere cele mai corespunzătoare (solubilitatea minimă a componentilor și interacțiune practic nulă).

În 1868 Timireazev, cercetînd alimentarea cu aer a frunzelor plantelor a folosit un aparat care a permis executarea unei analize de 0,01 ml gaz și a pus bazele microanalizei gazelor.

Pentru volume mai mari de gaze se întrebuintează gazometre etalonate (4-25 litri fig.41). Ca lichide de închidere se întrebuintează: apa, soluție de clorură de sodiu, petrol lampant ș.a.



Fig.41. Gazometru de sticlă.

Pentru măsurarea debitelor mari de gaze, se folosesc: contoare de gaz, fluometre și rotametre.

Debitul de gaz se măsoară cel mai precis cu contoarele de gaz.

Acestea sînt însă scumpe și greoaie. Pentru măsurarea debitelor de gaz, la viteze mari, se întrebuintează mai mult rotametrele.

#### Contoare de gaz.

Funcționarea contoarelor de gaz cu închidere hidrostatică constă în măsurarea continuă a unor volume identice de gaz. Cantitatea de gaz care trece prin contor este indicată de acul de pe cadran și de înregistrator. Schema unui contor este reprezentată în fig.42 a (aspect exterior) și 42 b (aspect interior).



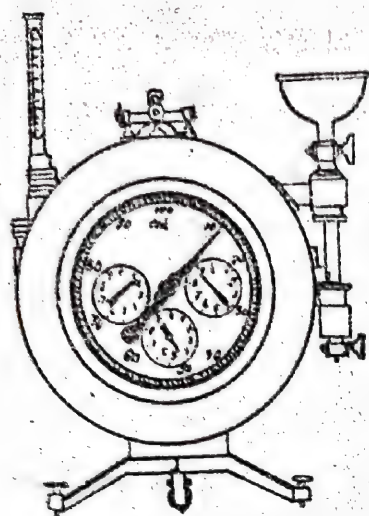


Fig. 42 a.

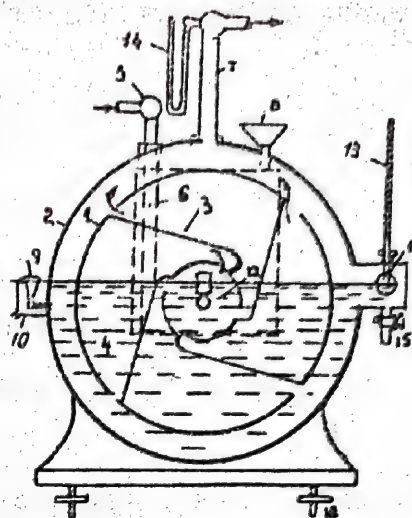


Fig. 42 b.

Contoarele sînt formate dintr-o manta cilindrică ermetică 2, în interiorul căreia se rotește tamburul 1, împărțit prin pereții 3, în patru camere egale. Fiecare cameră are două orificii: prin orificiul exterior camera comunică cu spațiul dintre carcasă și tambur, iar prin orificiul interior comunică cu camera cilindrică 12.

Înainte de a fi pus în funcțiune, contorul se așează orizontal cu ajutorul șuruburilor 16, după nivela situată în partea superioară. Apoi se toarnă apă în pîlnia 8, pînă ce începe să se scurgă prin pîlnia 9 și jghiabul 10.

Gazul intră în contor prin ștuțul 5, trece prin tubul 6 în camera 12, iar de aici în una din camerele tamburului al cărui orificiu interior este în momentul respectiv deasupra apei. Datorită presiunii gazului asupra pereților camerei, tamburul se rotește în sensul acelor unui ceasornic. În acest timp, iese din apă cealaltă parte a camerei care se umple cu gaz. Apoi, gazul intră în camera următoare pe care o ridică în sus și așa mai departe. Se realizează astfel o rotire continuă a tamburului.

Cînd camera umplută cu gaz ajunge pînă la apă și se cufundă în ea, apa deplasează gazul din cameră prin orificiul exterior, în spațiul dintre tambur și manta, de aici, gazul iese prin ștuțul de evacuare 7.

Toate camerele au același volum; în felul acesta la fiecare rotație completă a tamburului, în jurul axului, trece prin contor un anumit volum de gaz. Rotația axului tamburului se transmite unui ac, care se mișcă pe cadranul contorului. La unele tipuri de contoare de gaz axul este de asemenea în legătură cu un înregistrator de rotații, care indică direct cantitatea de gaz trecută prin contor ( $m^3$ ). Dacă contorul este corect montat și umplut cu apă, eroarea de măsurare este de aproximativ 5%.

La început și la diferite perioade, contoarele de gaz se etalonează.

**Fluometre.** Funcționarea fluometrelor se bazează pe măsurarea cu un manometru diferențial a căderii de presiune creată de o rezistență (diafragmă, capilar) așezată în drumul gazului al cărui debit de măsoară. Etalonarea unui fluometru se poate urmări în fig.43 (Alexeevski ș.a. Analiza cantitativă, Trad. l. rusă, E.T. București 1955 p.468).

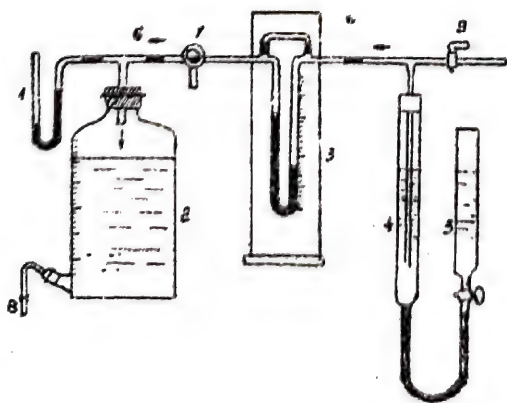


Fig.43

Instalația pentru etalonarea fluometrului

1-manometru, 2-vas de măsurat, 3-fluometru de etalonat, 4-regulator de presiune, 5-tub de nivel, 6-tub T, 7-robinet cu trei oăi, 8 și 9-robinete.



Fluometrele se pot folosi numai la temperatura și presiunea la care au fost etalonate.

#### Rotametre.

Rotametrul este un tub puțin gîtuit spre partea inferioară și bine șlefuit în interior. Principala piesă a rotametrului este plutitorul ( p ) cu forma din fig.44.



Fig.44. Rotametrul

Gazul circulează în rotametrul de jos în sus. Curentul de gaz ridică plutitorul pînă ce spațiul inelar din jurul său va face ca variația de presiune la ambele părți ale plutitorului să echilibreze greutatea sa.

Debitele de gaz care se măsoară cu rotametre sînt practic nelimitate. Cu cît debitul este mai mare cu atît tubul este mai larg și plutitorul mai greu. În practică, eroarea unui rotametrul poate ajunge la 2% și chiar mai mult, în funcție de condițiile în care a fost utilizat.

#### 1.3. Vase cu absorbant.

Pentru absorbția gazelor se folosesc: soluții sau substanțe solide în pipete de gaz și vase speciale (pipete Hempel, simple (a) sau compuse (b) fig.45).

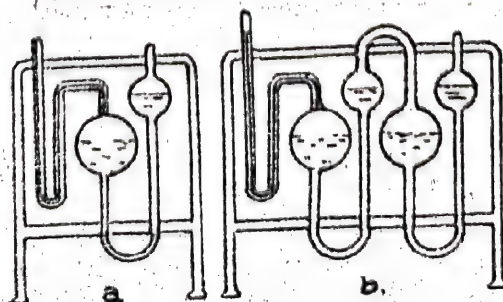


Fig.45.

Pipete Hempel.

### Aparate pentru combustia gazelor.

Combustia gazelor se efectuează în pipete de explozie, pipete cu spirală incandescentă sau în capilare de sticlă cu diferiți catalizatori (fig.46 și 47).

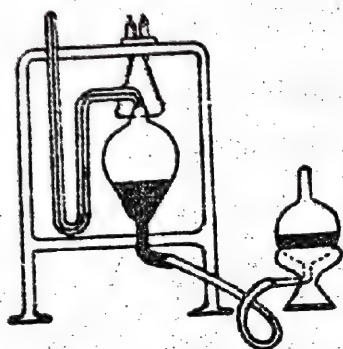


Fig.46. Pipete de explozie.

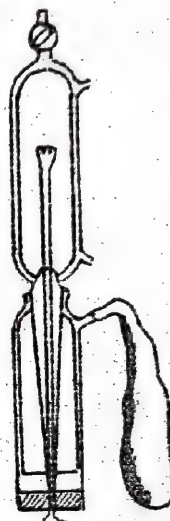


Fig.47

### 1.4. Aparate pentru analiza gazelor.

Aparatul Hempel (fig.48) este alcătuit dintr-o biuretă de măsurare de 100 ml cu un tub de nivel și dintr-o serie de pipete de gaz (simple cât și compuse cu absorbantți corespunzători sau pipete de combustie. Componentul unui gaz se determină prin diferența volumului înainte și după absorbție sau combustie.

Aparate pentru determinarea unor concentrații mici de gaze, constau din următoarele: trampă de apă (1) (pentru aspirat aerul), fluometru (2) sau contor de gaze (pentru măsurarea debitului de aer), vase de absorbție (3,4) vase în formă de U (5) (pentru reținerea prafului sau altor impurități). Cantitatea de gaz absorbită (în absorbantți specifici) se determină prin titrare sau prin cântărire.



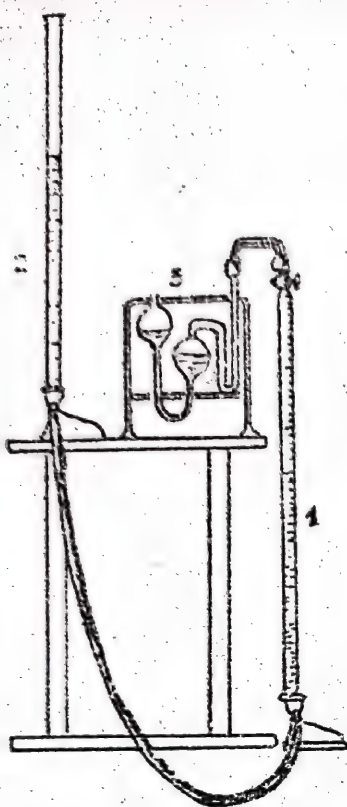


Fig. 48. Aparatul  
Hempel

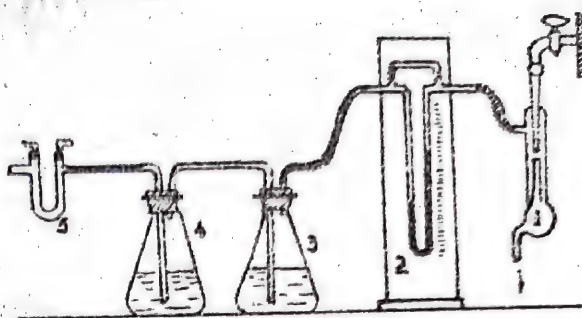


Fig. 49

Aparat pentru determinarea  
unor concentrații mici de  
gaze.

### 1.5. Gaze compatibile și ne- compatibile în amestecuri.

Componentii compatibili, în con-  
diții obișnuite de temperatură

și presiune, nu reacționează între ei. Aceste amestecuri de gaze sînt foarte stabile la păstrare. Exemple, componentii aerului:  $N_2 + O_2 + CO_2$  + gaze inerte, componentii gazului de apă:  $CO + H_2 + CO_2$ , componentii gazului de iluminat:  $CH_4 + C_2H_4 +$  + vapori de  $C_6H_6$  etc.

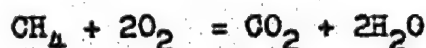
Gaze necompatibile în amestec, care pot reacționa chimic între ele în condiții obișnuite. Exemple, nu pot exista în amestec:  $Cl_2 + C_2H_2$ ,  $Cl_2 + C_2H_4$ ,  $Cl_2 + NH_3$  etc.

La analiza unui amestec complex de gaze trebuie să se țină cont de compatibilitatea sau necompatibilitatea componenților.

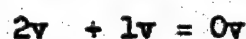
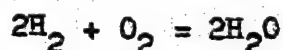
1.6. La analiza prin combustie se obține de obicei:  
 $CO_2 + H_2O$ . În urma combustiei are loc o micșorare a volumului

de gaze. Diferența între volumul inițial al gazului și volumul rămas după combustie se numește contractie. Pentru combustie se adaugă, la gazul de analizat, un exces de aer sau oxigen. Mărimea contractiei nu depinde de volumul aerului luat; excesul de aer sau oxigen rămâne cu gazele care nu au luat parte la reacție.

Exemple de reacții de combustie:



$$\text{Contractia} = 1 + 2 - 1 = 2v$$



$$\text{Contractia} = 3v \text{ (pentru } 2\text{H}_2\text{)}.$$

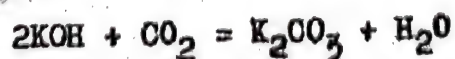
Coeficientul de contractie este contractia raportată la unitatea de volum.

În cazul combustiei metanului, coeficientul de contractie este 2, în cazul combustiei hidrogenului, coeficientul de contractie este 1,5.

## 2. Metode de analiză a gazelor

2.1. Determinarea CO<sub>2</sub>, în funcție de concentrația lui, se poate determina prin metoda absorbției ( $C > 1\%$ ) sau prin titrare ( $C < 1\%$ ).

Absorbția CO<sub>2</sub> se face în hidroxid de potasiu (1 parte KOH + 2 părți H<sub>2</sub>O; un volum absoarbe 40 volume CO<sub>2</sub>).



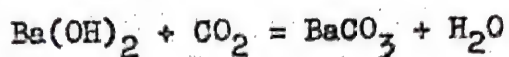
Nu se folosește NaOH pentru că Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> este puțin solubil în soluția concentrată de NaOH și ar produce dificultăți în manevrare.

Determinarea CO<sub>2</sub> prin absorbție se efectuează cu apare-



tul Hempel sau Orsat.

Concentrații mici de  $\text{CO}_2$  se determină prin titrare, trecând  $\text{CO}_2$  într-o soluție titrată de  $\text{Ba(OH)}_2$  în exces și reținând excesul de  $\text{Ba(OH)}_2$  cu acid clorhidric sau oxalic.



Determinarea  $\text{CO}_2$  se poate efectua și conductometric, măsurând conductibilitatea soluției de  $\text{Ba(OH)}_2$ , înainte și după trecerea  $\text{CO}_2$ .

2.2. Determinarea hidrocarburilor nesaturate (alifatic + aromatice), se face prin absorbție, în general, în soluție de apă de brom.

Cunoscând concentrația apei de brom, înainte și după absorbția hidrocarburilor nesaturate (alifatic și aromatice), se poate determina cantitatea hidrocarburilor nesaturate prin titrare iodometrică:



$\text{I}_2$  rezultat se titrează cu tiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Să presupunem că în amestecul de gaze există numai doi componenți:

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ . Pentru analiză se iau 100 ml gaz, în urma absorbției în apa de brom au rămas 50 ml, iar după titrare s-a găsit 40 ml gaz. După aceste rezultate, componența amestecului este: 40%  $\text{C}_2\text{H}_4$  și 10%  $\text{C}_6\text{H}_6$ . La absorbția etilenei (sau acetilenei) în apă de brom are loc reacția:

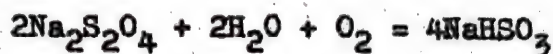


În aceste condiții apa de brom nu intră în reacție cu benzenul, însă îl solvă.

2.3. Determinarea  $\text{O}_2$ , se face prin absorbție, combustie sau colorimetric.

Dintre absorbantii cei mai întrebuiți în practică

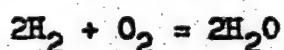
sînt: pirogalolul (soluție alcalină - absoarbe repede și cantitativ  $O_2$ ), hidrosulfitul de sodiu sau ditionitul de sodiu (1 g soluție alcalină absoarbe 64 ml  $O_2$ ):



Fosforul alb se întrebuintează pentru absorbția concentrațiilor 0,1-60%  $O_2$ .

Pe lîngă acești absorbanți se mai întrebuintează: soluția de clorură cromoasă ( $CrCl_2$ ) și soluția amoniacală de o sare cuproasă ( $Cu^+$ ).

Pentru determinarea  $O_2$  prin combustie, se adaugă un exces de hidrogen. Din reacția de combustie:



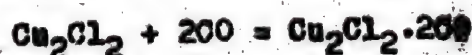
pentru  $O_2$  corespunde  $\frac{1}{3}$  din contracție.

Metoda colorimetrică se aplică pentru concentrații mai mici de 1%.

O metodă colorimetrică se bazează pe oxidarea sărurilor cuproase la cuprice în soluții amoniacale. În acest caz, se formează combinația complexă  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  colorată în albastru. Determinările se efectuează față de etaloane (concentrații cunoscute de  $Cu^{2+}$ ).

2.4. Determinarea  $CO$ , pentru concentrații mari, prin absorbție, iar pentru concentrații mici, prin oxidare la  $CO_2$ .

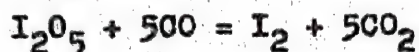
Pentru absorbție se întrebuintează (mai mult) soluție amoniacală de  $Cu_2Cl_2$  (în care se adaugă sîrme sau foițe de cupru metalic, pentru a împiedica oxidarea  $Cu^+$ ). Din această soluție, 1 volum absoarbe 16 volume  $CO$ . Prin absorbție se formează o combinație de adiție:





Absorbantul absoarbe ușor și  $O_2$ , hidrocarburi nesaturate, dizolvă o cantitate de  $H_2$  și  $CH_4$ . Acești componenți trebuie eliminați înainte de absorbția  $CO$ .

Pentru concentrații mici de  $CO$  din amestec, oxidarea se poate efectua cu  $I_2O_5$  sau pe catalizatori, prin combustie sau prin explozie.



După cum se observă din reacție,  $CO$  se poate determina după cantitatea de  $I_2$  (titrare cu tiosulfat) sau după  $CO_2$  (absorbție în  $KOH$ ).

Oxidarea  $CO$  pe catalizatori (hopsalită, amestec de oxizi de:  $Mn$  și  $Pb$ ,  $Cu$ ,  $Co$  etc, la  $40-60^\circ C$ ) sau prin combustie:



După cum se observă din reacție, pentru un volum  $CO$  corespunde  $1/2$  din contracție.

#### 2.5. Determinarea hidrogenului prin combustie sau prin absorbție.

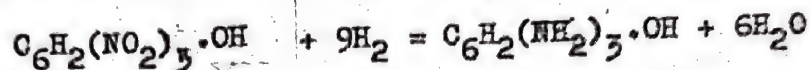
Să presupunem că din 100 ml amestec de gaze, 60% corespund pentru  $CO_2$  + hidrocarburi nesaturate +  $O_2$  +  $CO$ . După îndepărtarea componentelor enumerați, din biuretă se îndepărtează 20 ml gaz, se adaugă 80 ml aer și se efectuează combustia (într-o pipetă de combustie). După combustie, volumul măsurat este 91 ml. Măsurarea de volum (contracția) corespunde pentru 9 ml, fiind egală cu  $1/3 O_2 + 2/3 H_2$ , (respectiv 3 ml  $O_2$  și 6 ml  $H_2$ ).

În toată cantitatea de gaz luată în analiză  $H\% = 12$ .

Combustia hidrogenului pe  $CuO$  are loc la  $250-300^\circ C$  ( $CH_4$  nu arde în aceste condiții).

Măsurarea volumului indică direct conținutul în hidrogen al probei.

Determinarea hidrogenului prin absorbție, în soluție coloidală de paladiu + acid picric + coloid de protecție (sarea de sodiu a acidului protalbinio), are loc după reacția:



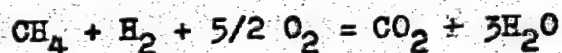
1 ml absorbant poate absorbi 40 ml  $\text{H}_2$  în 15-20 minute. Când se aplică această metodă, se îndepărtează în prealabil  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , hidrocarburile grele și  $\text{CO}$ .

Micșorarea de volum, după absorbție, corespunde cu conținutul de hidrogen din amestecul de gaze.

2.6. Determinarea  $\text{CH}_4$  (și al altor hidrocarburi saturate) prin combustie.

Determinarea se face după îndepărtarea  $\text{CO}_2$ , a hidrocarburilor nesaturate, a  $\text{O}_2$ , a  $\text{CO}$  și a  $\text{H}_2$ .

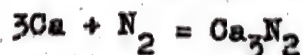
Datorită faptului că la combustia  $\text{H}_2$  are loc parțial și combustia  $\text{CH}_4$ , se recomandă combustia  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ :



Din volumul de contracție se poate calcula suma  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ , iar după absorbția  $\text{CO}_2$ , cantitatea corespunzătoare de  $\text{CH}_4$ .

2.7. Determinarea  $\text{N}_2$  și a altor gaze inerte (din aer, gaze naturale ș.a.).

După îndepărtarea componentilor prin absorbție și combustie, amestecul rămas ( $\text{N}_2 + \text{He} + \text{Ne} + \text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ ) se trece, de câteva ori, printr-un tub cu calciu metalic încălzit:



Drept lichid de închidere, în biuretă, se folosește mercur. Dacă amestecul de gaze inerte se aduce în contact cu cărbune activ, într-un vas răcit în exterior cu aer lichid (capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ se mărește mult prin răcire).



se adsorb componentii mai grei (Ar, Kr, Xe), iar He și Ne nu se adsorb și se pot determina prin măsurări de densitate.

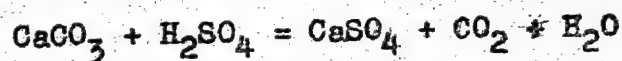
Ar, Kr, Xe, se desorb și se adsorb din nou pe o cantitate mai mică de cărbune activ, Ar rămâne neadsorbit.

Din măsurări de densitate se determină volumul Kr și Xe.

### 3. DETERMINAREA GAZVOLUMETRICĂ A CARBONATULUI DE CALCIU ÎN CALCARE

Metoda descrisă este frecvent utilizată în caracterizarea unor materii prime și produse finite în diferite industrii (a sodei de exemplu).

Metoda se bazează pe faptul că la tratarea unui carbonat cu acid se degajă o cantitate de bioxid de carbon echivalentă cu conținutul de carbonat după reacția:



Bioxidul de carbon pus în libertate se culege într-o biuretă și i se măsoară volumul în condițiile de lucru. Din volumul de  $\text{CO}_2$  degajat se calculează conținutul de carbonat din produsul analizat.

Descrierea aparaturii (fig. 50).

Aparatul se compune din: vasul de reacție V, de capacitate 250 cm<sup>3</sup> prevăzut cu un dop de cauciuc străbătut de un tub de sticlă care, prin intermediul

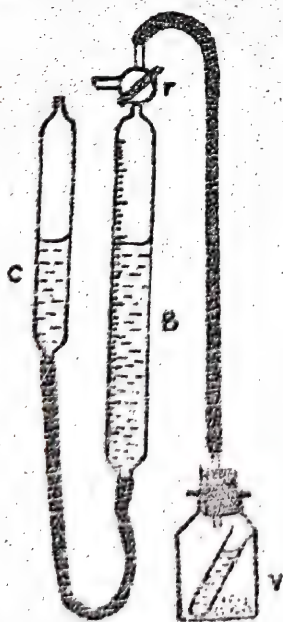


Fig. 50

unui tub de cauciuc comunică cu un robinet cu trei căi (r) de la partea superioară a biuretei. Biureta B are capacitatea de 100 sau 200 cm<sup>2</sup> și pe la partea inferioară printr-un tub de cauciuc comunică cu un vas de nivel C.

Legăturile întregii aparaturi trebuie să fie etanșe. Robinetul cu trei căi r permite ca, prin manevrarea corespunzătoare, să se facă legătura între vasul de reacție și atmosfera sau biuretă, sau între biuretă și atmosferă.

În vasul de nivel C se găsește o soluție 5% de sulfat de cupru acidulată cu acid sulfuric. În felul acesta nivelul soluției din biuretă se poate citi ușor și soluția nu absoarbe bioxidul de carbon degajat.

#### Modul de lucru.

Din proba de analiză fin pulverizată se cântărește o astfel de cantitate (0,3-0,4 g) cu precizia de 0,0002 g, încât volumul de CO<sub>2</sub> să nu depășească volumul gradat al biuretei (100 cm<sup>3</sup>). Dacă biureta este de 200 cm<sup>3</sup> se cântărește o cantitate de două ori mai mare.

Proba cântărită se aduce cantitativ în vasul de reacție V, cu puțină apă distilată (eventual cântărirea se face direct în vasul de reacție, spălat, uscat și cântărit în prealabil). În vasul de reacție se introduce cu atenție o eprubetă mică cu aproximativ 5 cm<sup>3</sup> soluție 6 N de acid sulfuric (care se așează astfel încât soluția să nu se verse decât la înclinarea vasului de reacție). Se astupă etanș vasul de reacție cu dopul său, se face legătura între vasul de reacție și biuretă manevrând robinetul r în poziția corespunzătoare și se coboară vasul de nivel C astfel ca diferența de nivel între soluția din biuretă și cea din vasul de nivel să fie 30-50 cm. Nivelul soluției din biuretă, după coborîrea vasului de nivel, trebuie să rămâ-



nă constant timp de 4-5 minute dacă aparatul este etanș. În caz că nivelul soluției din biuretă coboară continuu, trebuie închis mai bine depul vasului de reacție sau trebuie uns robinetul cu trei căi r, după care se verifică din nou etanșeitatea aparatului.

După ce se constată că aparatul este etanș, se ridică vasul de nivel astfel ca soluția din biuretă și cea din vasul de nivel să se găsească la același nivel (în felul acesta presiunea din vasul de reacție este egală cu presiunea atmosferică). Se face legătura între biuretă și atmosferă punând robinetul r în poziția corespunzătoare și, ridicând vasul de nivel, se aduce nivelul soluției din biuretă la diviziunea zero. Apoi se așează robinetul r astfel încît să facă legătura între vasul de reacție și biuretă. În aceste condiții soluțiile din vasul de nivel și din biuretă trebuie să se găsească la același nivel și anume la diviziunea zero de pe biuretă. Se înclină acum cu atenție vasul de reacție astfel ca acidul din eprubetă să se verse peste proba de analizat. Pe măsură ce nivelul soluției din biuretă coboară, se deplasează în jos vasul de nivel pentru a menține în vasul de reacție și în biuretă o presiune apropiată de cea atmosferică. După ce reacția încetează, se lasă aparatul în repaus trei minute pentru răcire, se aduc soluțiile din biuretă și din vasul de reacție la același nivel și se citește volumul de dioxid de carbon degajat. După 1-2 minute se citește din nou nivelul soluției din biuretă. Dacă aceasta coboară înseamnă că proba analizată conține peste 3%  $MgCO_3$ , care reacționează cu acidul cu o viteză mai mică decît carbonatul de calciu. În aceste condiții se așteaptă pînă cînd nivelul soluției din biuretă rămîne constant și atunci se face citirea volumului de  $CO_2$  degajat.

Calculul rezultatelor.

Volumul citit al bixidului de carbon se aduce în condiții normale de temperatură și presiune cu relația:

$$V_0 = \frac{(P - p) V T_0}{T \cdot P_0}$$

Conținutul procentual de  $\text{CaCO}_3$  în proba analizată se calculează cu relația:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{10 \cdot V_0}{22,41 \cdot G}$$

Relația finală de calcul a conținutului procentual de  $\text{CaCO}_3$  este:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{10(P - p) V \cdot T_0}{22,41 \cdot T \cdot P_0 \cdot G}$$

în care:

$G$  = masa probei luată în lucru (grame)

$V$  = volumul gazului degajat citit pe biuretă ( $\text{cm}^3$ )

$P$  = presiunea atmosferică în timpul determinării (mmHg)

$T$  = temperatura mediului în timpul determinării ( $^{\circ}\text{K}$ )

$p$  = presiunea vaporilor de apă în condițiile de lucru (mmHg) (vezi tabelul 5)

$V_0$  = volumul gazului în condiții normale ( $\text{cm}^3$ )

$P_0$  = presiunea normală = 760 mmHg

$T_0$  = temperatura normală = 273  $^{\circ}\text{K}$

Tabelul 5

$T^{\circ}\text{C}$	14	16	18	20	22	24	26	28	30
$p$ mm Hg	11,7	13,2	14,9	16,9	19,1	21,4	24,3	27,4	30,0
Masa a 1 $\text{cm}^3 \text{CO}_2$	1,880	1,867	1,855	1,842	1,830	1,817	1,805	1,793	1,781

Folosind datele din tabelul 5 în care se dă masa unui  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}_2$  la presiune normală în funcție de temperatură, formula de calcul pentru conținutul procentual de  $\text{CaCO}_3$  devine:



$$\% \text{CaCO}_3 = 227,3 \frac{V(P-p)}{P_0 \cdot G}$$

în care notațiile au aceeași semnificație ca în relația precedentă, iar,

$G$  = masa a un  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$  la temperatura de lucru citită în tabelul 5 (grame/ $\text{cm}^3$ ).

#### Observație.

1) Există posibilitatea, cunoscând condițiile de temperatură și presiune în care se face determinarea, să se cîntărească o astfel de cantitate de probă, încît volumul citit pe biuretă, după ce s-a făcut determinarea ca mai sus, să reprezinte direct conținutul procentual de carbonat de calciu din proba analizată.

Este ușor de văzut că, dacă în cele două relații de calcul date se pune condiția:

$$\% \text{CaCO}_3 = V$$

rezultă pentru  $G$  valoarea:

$$G = \frac{10(P-p) T_0}{22,41 \cdot P_0 \cdot T} \text{ g} \quad \text{respectiv}$$

$$G = 227,3 \frac{C(P-p)}{P_0} \text{ g}$$

Cantitatea rezultată prin oricare din cele două relații, se cîntărește exact cu precizie de 0,0002 g și se lucrează în continuare așa cum s-a arătat mai sus. În aceste condiții conținutul procentual de  $\text{CaCO}_3$  va fi egal numeric cu volumul de  $\text{CO}_2$  degajat, citit la biuretă.

Este evident că la schimbarea condițiilor de lucru (temperatură și presiune) calculul cantității de probă trebuie refăcut.

2) Conținutul de dioxid de carbon dintr-un carbonat se mai

poate determina prin metode gravimetrice indirecte și directe.

Metoda gravimetrică indirectă se bazează pe determinarea pierderii în greutate a probei, după punerea în libertate a  $\text{CO}_2$  (fig.51).

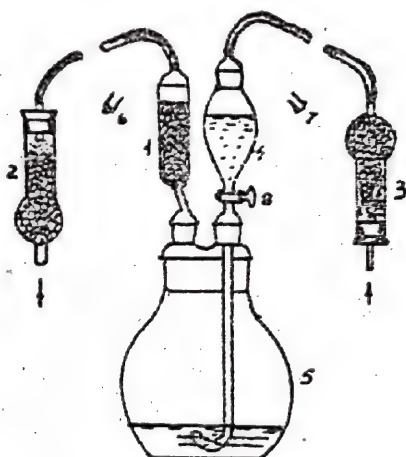


Fig.51.

Aparat pentru determinarea conținutului de  $\text{CO}_2$  al unui carbonat, în raport cu măsurarea greutății, 1, 2, 3, - tuburi cu deshidratant (perclorat de magneziu sau clorură de calciu), 4-pîlnie cu  $\text{HClO}_4$ , 5-balonul cu proba de analizat.

Metoda gravimetrică directă este o metodă exactă. Se bazează pe cântărirea tuburilor de absorbție, înainte și după absorbția  $\text{CO}_2$  (fig.52).

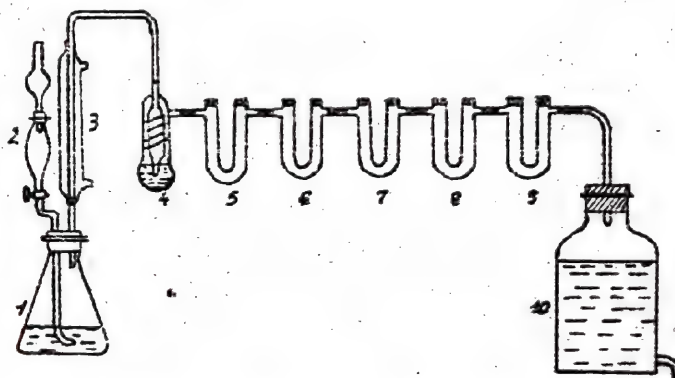


Fig.52. Aparat pentru determinarea conținutului în  $\text{CO}_2$  al unui carbonat, în raport cu creșterea în greutate a tubului, 1-balon cu proba, 2-pîlnie cu acid (sulfuric sau clorhidric), 3-refrigerent, 4-vas spălător cu acid sulfuric conc., 5-tub cu piatră ponce și sulfat de cupru pentru absorbția urmelor de  $\text{H}_2\text{S}$  și a vaporilor de apă, 6-tub cu un deshidratant solid, care nu reține  $\text{CO}_2$  (ex. perclorat de magneziu), 7 și 8-tuburi cu absorbant pentru  $\text{CO}_2$  (calce sodată sau ascarit) cântărite, 9-(ca și 5, 6, 11) - tub de protecție cu substanță deshidratantă, 10-aspirator hidrolic.



#### 4. ANALIZA UNUI AMESTEC DE GAZE CU APARATUL ORSAT

##### Aparatul Orsat. Descriere.

Analiza completă a unui amestec de gaze conținând bioxid de carbon, oxid de carbon, oxigen, hidrogen, hidrocarburi saturate (metan) hidrocarburi nesaturate (etilenă) și azot se poate efectua folosind aparatul Orsat (fig.53). El se compune din următoarele piese:

Biureta de gaz (1) cu capacitate de 100 ml, gradată din 0,2 ml în 0,2 ml și îmbrăcată într-un tub de sticlă (2) în care se introduce apă distilată pentru a împiedica variațiile bruște de temperatură. Gradațiile biuretei încep de jos, unde se găsește diviziunea 0 (zero) și se termină la partea de sus a biuretei, unde se găsește diviziunea 100. Biureta servește la măsurarea volumului gazului în diferite etape ale analizei.

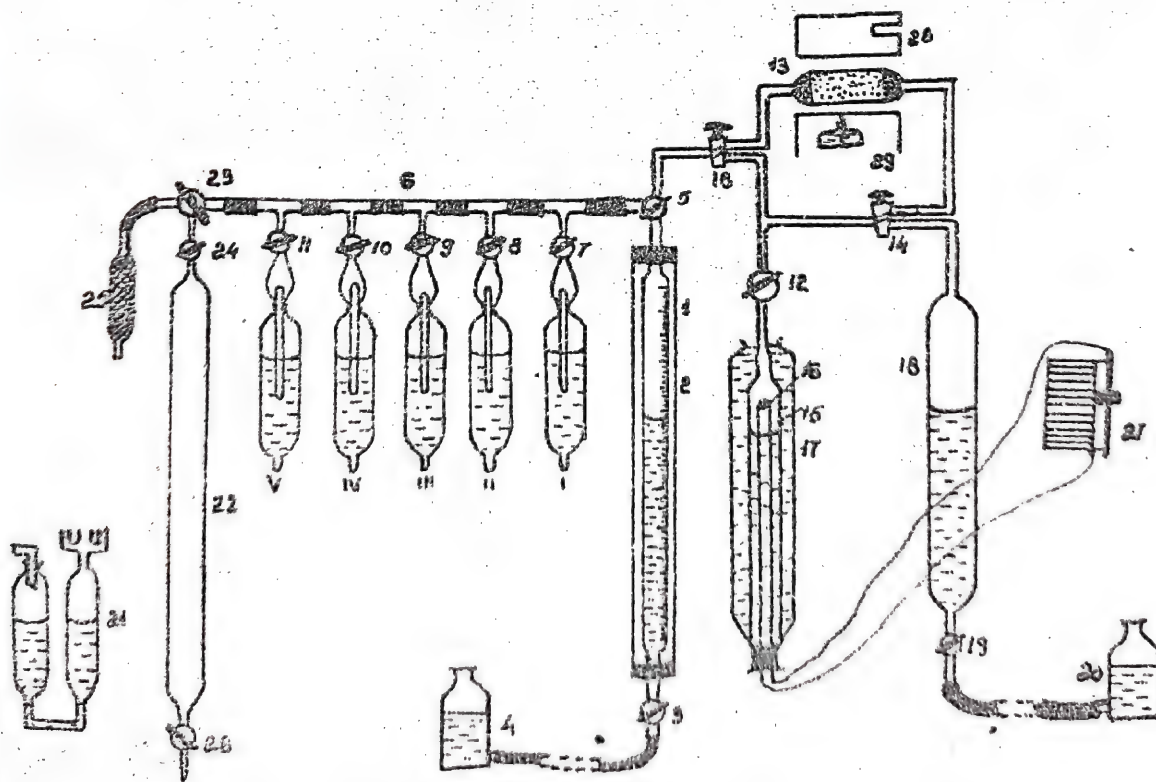
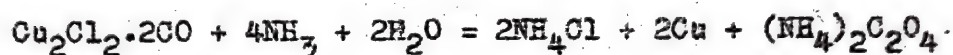
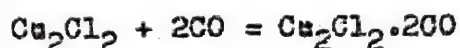


Fig.53.

A patra pipetă conține o soluție amoniacală de clorură cuproasă (25 g clorură de amoniu se dizolvă în 75 ml apă distilată, se adaugă 20 g clorură cuproasă și se amestecă bine; se adaugă apoi soluție de amoniac (gr spec. 0,91) în cantitate egală cu 1/2 din volumul soluției inițiale) și servește pentru absorbția oxidului de carbon.

Au loc reacțiile:



A cincea pipetă conține o soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% și servește pentru reținerea amoniacului care se găsește în amestecul gazos, provenind din barbotarea prin soluția cuproamoniacă.

Soba de combustie (13) este un tub de cuarț sau de sticlă greu fuzibilă. În interior conține oxid de cupru și servește pentru combustia hidrogenului, care, la temperatura de 250-290°C reduce oxidul de cupru transformându-se în apă. Soba de combustie este introdusă într-un tub protector de metal (28) care poate fi încălzit cu o lampă de spirt (29). La unele aparate Orsat, încălzirea sobei se face cu o rezistență electrică, înfășurată pe tubul sobei. Soba de combustie este prevăzută cu o manta protectoare din metal, care are un locaș pentru introducerea rezervorului unui termometru. Prin intermediul unor robinete, soba de combustie se poate pune cu un capăt în legătură cu biureta, respectiv cu atmosfera, iar cu celălalt capăt, cu un rezervor de gaz, care de fapt este pipeta pentru combustia metanului.

Pipeta pentru combustia metanului (hidrocarburilor saturate) (15) este un tub de sticlă prevăzut cu o manta de răcire, de asemenea din sticlă (17). În interiorul pipetei de combustie se găsește o spirală de platină care poate fi pusă în legătură



cu un acumulator de 4 V prin doi conductori protejați cu tuburi de sticlă, trecute printr-un dop de cauciuc fixat la partea inferioară a pipetei. Prin intermediul unor tuburi cu robinet, pipeta de combustie poate fi pusă în legătură cu biureta, cu soba de combustie pentru hidrogen sau cu un rezervor pentru azot(18). Servește pentru combustia metanului.

Rezervorul pentru azot (18)—este o pipetă de gaz prevăzută la cele două capete cu câte un tub de sticlă cu robinet. Prin tubul și robinetul superior ea poate fi pusă în legătură cu aparatul Orsat iar prin tubul și robinetul inferior și printr-un tub de cauciuc, este pusă în legătură cu o sticlă de nivel cu soluție de umplere (20). Servește pentru stocarea azotului.

Pipeta de gaz (22) servește pentru stocarea unei cantități de amestec gazos pentru analiză. Poate fi pusă în legătură cu atmosfera, cu sursa de gaz de analizat sau cu biureta. La partea inferioară poate fi pusă în legătură cu una din sticlele de nivel.

Filtrul de gaz (25) este un tub de sticlă umplut cu vată de sticlă și servește pentru reținerea particulelor solide din aerul sau amestecul gazos introduse în aparat.

Reostatul (27) montat la partea laterală a suportului aparatului servește pentru reglarea încălzirii firului de platină din pipeta de combustie a metanului.

#### Verificarea etanșeității aparatului.

Pentru ca rezultatele analizei să fie exacte, trebuie ca aparatul Orsat să fie închis etanș. Nu trebuie să existe posibilitatea scăpărilor de gaze, în cazul când presiunea în interiorul aparatului crește, și nici a pătrunderii aerului în aparat, în cazul când presiunea în interior scade. Neetanșeitatea aparatului poate avea loc pe la robinete, dacă acestea nu sînt

bine șlefuite și corect unse, sau prin tuburile de cauciuc de legătură, dacă prezintă pori. Unele gaze, de exemplu hidrogenul, difuzează prin cauciuc; de aceea legăturile prin tub de cauciuc trebuie să fie cât mai scurte, tuburile legate astfel trebuind să fie cap la cap.

Pentru verificarea etanșeității aparatului la presiune ridicată, se introduce în biuretă aproximativ 100 ml aer, și se ridică sticla de nivel pe cutia aparatului. Datorită creșterii presiunii, nivelul soluției din biuretă se ridică puțin apoi trebuie să rămână constant, dacă aparatul este etanș. Dacă în următoarele 10-15 minute nivelul soluției de umplere urcă continuu înseamnă că aparatul nu este etanș la presiuni ridicate, datorită scăpărilor pe la robinete sau prin tuburile de legătură din cauciuc. În acest caz se verifică și eventual se ung din nou robinetele, se înlocuiesc tuburile de cauciuc și apoi se verifică din nou etanșeitatea.

Pentru verificarea etanșeității la presiune redusă, nivelul soluției de umplere din biuretă se ridică pînă la partea superioară a biuretei, se închide robinetul de sus al biuretei și se coboară sticla de nivel pe masă. Nivelul lichidului coboară puțin, datorită micșorării presiunii apoi rămîne constant, dacă aparatul este etanș, sau coboară în continuare, dacă aparatul nu este etanș. În acest caz se procedează ca mai sus.

Pregătirea aparatului pentru analiza prin absorbție.

Prin robinetul 23 se face legătura între tubul de distribuție 6 și atmosferă, iar prin robinetul 5 se face legătura între tubul de distribuție 6 și biuretă. Ridicînd sticla de nivel 4, se umple biureta cu soluție de închidere. Se închide robinetul 23 și, deschizînd cîte unul dintre robinetele 7-11 și manevrînd corespunzător vasul de nivel 4, se aduce pe rînd ni-



velul soluțiilor din pipetele de absorbție I-V, la semn. Apoi soluția din biuretă se aduce la diviziunea 100 și se închide robinetul 5. Se face legătura sursei de gaz de analizat cu filtrul 25, se absoarbe în biuretă un volum de gaz, se evacuează gazul absorbit în atmosferă (mai bine în vasul 22), se repetă această operație de spălare cu gaz a tubului de distribuție, apoi se umple biureta cu 100 ml gaz de analizat (nivelul soluției din biuretă și din sticla de nivel 4, pusă lângă biuretă, trebuie să fie în dreptul diviziunii zero (0), a biuretei) și se închide robinetul 5 al biuretei. Ridicând sticla de nivel 20, deschizând robinetul 19 și manevrând corespunzător robinetele 14, 12, 5, și 23, se trece din pipeta 18 un curent de azot prin tubul de distribuție 6, pentru a elimina gazul rămas în el. Se închid apoi robinetele 19, 14, 12 și 23 și se lasă sticla de nivel 20 pe masă.

Determinarea prin absorbție a bioxidului de carbon, a hidrocarburilor nesaturate, a oxigenului și a oxidului de carbon.

Pentru determinarea bioxidului de carbon, se ridică vasul de nivel 4, se deschide robinetul 7 de la pipeta cu soluție de hidroxid de potasiu și, manevrând corespunzător sticla de nivel, se trece gazul alternativ în pipetă și în biuretă, repetând trecerea în pipetă de 4-5 ori. Apoi se aduce gazul în biuretă, astfel ca în pipetă nivelul soluției să ajungă la semn, se închide robinetul 7 și după 1-2 minute se citește volumul gazului din biuretă. Se repetă de încă 3 ori trecerea gazului în pipetă și din nou se citește volumul gazului din biuretă. Se fac cîte 3 treceri ale gazului în pipetă și citiri ale volumului de gaz pînă cînd acesta rămîne constant. Diferența între volumul gazului înainte de absorbție și după absorbție reprezintă

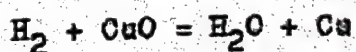
procentul volumetric de bioxid de carbon în gazul de analizat.

În mod analog se determină apoi în ordine: hidrocarburile nesaturate (în pipeta II), oxigenul (în pipeta III) și oxidul de carbon (în pipeta IV). Trebuie remarcat că după absorbția hidrocarburilor nesaturate, gazul conține vapori de brom, care, înainte de a citi volumul gazului, trebuie absorbiți, trecând de mai multe ori (4-5 ori) gazul prin pipeta I cu soluție de hidroxid de potasiu. De asemenea, după absorbția oxidului de carbon, gazul conține amoniac, care trebuie îndepărtat prin trecerea gazului de 4-5 ori prin pipeta V cu soluție de acid sulfuric.

Trebuie menționat că ordinea determinării prin absorbție a compuşilor amestecului gazos trebuie să fie cea indicată mai sus, deoarece unii reactivi absorbantți pot reține mai mulți componenți în același timp: astfel soluția amoniacală de clorură cuproasă absoarbe, pe lângă oxidul de carbon, și oxigenul și bioxidul de carbon din amestecul gazos.

Determinarea hidrogenului prin combustie pe oxid de cupru.

Se bazează pe reacția:



care are loc la temperatura de aproximativ  $250^\circ\text{C}$ . În urma reacției se produce apă și volumul gazului se micșorează cu volumul hidrogenului conținut.

Pentru determinarea hidrogenului, soba de combustie cu oxid de cupru se umple cu azot. În acest scop se trece gazul de analizat în pipeta I. În biuretă se aspiră 25-30 ml aer care se trece de 4-5 ori în pipeta II pentru absorbția oxigenului. Azotul rămas se trece prin soba de combustie a hidrogenului în pipeta 15, ridicând sticla de nivel 4 și manevrând corespunzător robinetele 5, 12, 14 și 18. Se aspiră azotul din nou în



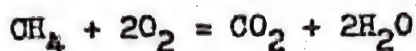
biuretă pînă cînd în pipeta 15 nivelul soluției ajunge la robinetul 18, se închide acest robinet precum și robinetele 14 și 12, cu ajutorul robinetului 5 se face legătura între biuretă și tubul de legătură, se deschide robinetul 23 și se elimină azotul din biuretă în atmosferă, astfel ca în biuretă nivelul soluției să fie la diviziunea 100. Se închide robinetul 23, se deschide robinetul 7 și se aduce gazul din pipeta I în biuretă, apoi robinetul 7 se închide.

Dacă există o rezervă de azot în pipeta 18, se poate proceda și astfel: 15-20 ml din el se trec în pipeta 15, se absorb în biuretă prin soba de combustie și apoi se elimină în atmosferă, după care gazul de analizat se trece din pipeta I în biuretă cum s-a arătat mai sus.

Se începe încălzirea sobei de combustie, la manșonul căreia s-a adaptat un termometru de  $300^{\circ}$ - $360^{\circ}\text{C}$ , pînă cînd temperatura ajunge la  $250^{\circ}$ - $280^{\circ}\text{C}$ . Se deschide robinetul 18, se așează în poziție corespunzătoare robinetele 14 și 12 și, ridicînd sticla de nivel 4 și manevrînd robinetul 5, se trece gazul de analizat încet prin soba de combustie în pipeta 15 și invers pînă cînd volumul lui rămîne constant. Se îndepărtează sau se deconectează sistemul de încălzire și se lasă soba de combustie să se răcească, circulînd gazul în continuare între biuretă și pipeta 15. Cînd soba de combustie s-a răcit (volumul gazului nu se mai micșorează) se aduce soluția din pipeta 15 pînă la robinetul 18, se închide acest robinet precum și robinetele 14, 12 și 5 și se citește volumul gazului. Diferența între volumul înainte și după combustie reprezintă procentul volumetric de hidrogen.

Determinarea hidrocarburilor saturate (metan)  
prin combustie.

Se bazează pe arderea metanului cu oxigenul din aer, după reacția:



Se observă din această reacție că 3 volume de gaz (1 volum de metan și 2 volume de oxigen) produc după combustie 1 volum de gaz. Are loc deci, după combustie, o micșorare a volumului de amestec gazos, egală cu de două ori volumul metanului ars. Prin urmare, volumul metanului din proba de gaz este egal cu jumătate din micșorarea volumului probei de gaz după combustie.

Combustia are loc în pipeta 15, cu spirala de platină 16 încălzită la roșu.

Pentru ca combustia să poată avea loc, este necesar să se introducă fie oxigen pur fie aer. În acest ultim caz se face legătura prin robinetul 5 între biuretă și tubul de legătură 6, se ridică sticla de nivel 4, se face legătura între tubul de legătură și atmosferă cu ajutorul robinetului 23 și se elimină în atmosferă, dacă este necesar, atîta amestec gazos, încît în biuretă să rămînă 20-25 ml, în funcție de conținutul de metan. Se va avea grijă să nu se introducă aer în tubul de legătură sau în biuretă. Se închide robinetul 23 și se citește volumul de gaz reținut în biuretă. Apoi se deschide din nou robinetul 23 și se aspiră în biuretă aer pînă cînd în biuretă există 90-95 ml amestec de gaz și aer. Se închide robinetul 23 și se citește volumul amestecului de gaz și aer din biuretă. Se trece o parte din amestecul gazos în pipeta de combustie 15 pînă cînd nivelul soluției coboară cu 1-1,5 cm sub nivelul spiralei de platină, manevrînd corespunzător robinetele 5, 12 și deschizînd





robinetul 18. Apoi robinetul 18 se închide, se trece curent prin spirala de platină, manevrând reostatul 27, pînă ce spirala este roșie deschis. Deschizînd robinetul 18 se trece în-  
oet amestecul gazos în pipeta de combustie și înapoi în biure-  
tă pînă ce volumul nu mai variază, avînd grijă ca soluția din  
pipetă să nu ajungă la spirală. Cînd volumul rămîne practio  
constant, se întrerupe încălzirea spiralei de platină, se adu-  
ce volumul soluției din pipeta 15 pînă la robinetul 18, se  
închide acest robinet și se măsoară volumul amestecului de gaz.  
Se trece amestecul gazos în pipeta de combustie și se repetă  
combustia și măsurarea pînă cînd volumul măsurat nu se mai  
micșorează. Jumătate din diferența între volumul amestecului  
de gaz și aer înainte și după combustie reprezintă volumul me-  
tanului din proba de gaz reținută pentru combustie. Pentru con-  
trol, amestecul de gaz din biuretă se trece prin pipeta de  
absorbție I și se măsoară volumul de bioxid de carbon absor-  
bit care este egal cu volumul metanului, deci egal cu valoa-  
rea obținută mai înainte. Se calculează apoi procentul vola-  
metric de metan cu relația:

$$\% \text{CH}_4 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot V_1}{2 \cdot V_2}$$

în care:

- $V_1$  reprezintă volumul probei de gaz înainte de reducere;
- $V_2$  reprezintă volumul probei de gaz după reducere;
- $V_3$  reprezintă volumul amestecului de gaz și aer înainte  
de combustie;
- $V_4$  reprezintă volumul amestecului de gaz și aer după  
combustie.

Conținutul procentual volumetric de azot se calculează  
ca diferență între 100 și suma procentelor volumetrice ale

tuturor celorlalți componenți determinați.

Exemplul de calcul al rezultatelor unei analize complete a unui amestec de gaze.

Volumul amestecului gazos luat în analiză, 100 ml [ pe biuretă se citește diviziunea 0 (zero) ] .

După absorbția dioxidului de carbon pe biuretă se citește 35,2 ml;

- după absorbția hidrocarburilor nesaturate, 38,8 ml;
- după absorbția oxigenului, 44,1 ml;
- după absorbția oxidului de carbon 50,5 ml;
- după combustia hidrogenului, 54,0 ml;
- fără a se elimina din amestecul gazos s-a introdus aer: se citește pe biuretă 4,4 ml;
- după combustia metanului, 14,6 ml.

Rezultă:

$$\% \text{CO}_2 = 35,2$$

$$\% \text{C}_n\text{H}_{2n} = 38,8 - 35,2 = 3,6$$

$$\% \text{O}_2 = 44,1 - 38,8 = 5,3$$

$$\% \text{CO} = 50,5 - 44,1 = 6,4$$

$$\% \text{H}_2 = 54,0 - 50,5 = 3,5$$

$$\% \text{CH}_4 = \frac{14,6 - 4,4}{2} = 5,1$$

$$\% \text{N}_2 = 100 - (35,2 + 3,6 + 5,3 + 6,4 + 3,5 + 5,1) = 40,9$$

5. ANALIZA UNUI AMESTEC DE  $\text{CO}_2$  +  $\text{CO}$  +  $\text{H}_2$  CU ANALIZORUL AUTOMAT DE GAZE WILLY GIEDE, TIP PORTABIL.

Analiza amestecului de dioxid de carbon, oxid de carbon și hidrogen în gazele de ardere este necesară pentru controlul arderii în agregatele termice ale întreprinderilor industriale. În funcție de conținutul în aceste gaze din gazele arse, se



trag concluzii asupra desfășurării arderii și se pot lua măsuri pentru conducerea corectă a acestui proces, în vederea utilizării raționale a combustibilului.

Dezarea amestecului de bioxid de carbon, oxid de carbon și hidrogen se poate efectua cu ajutorul aparatului Orsat (a se vedea lucrarea de laborator respectivă). Desavantajele acestei metode sînt: analiza este discontinuă, necesită soluții absorbante, presupune operații manuale executate de operatorul chimist etc. Ele nu există în cazul utilizării analizatoarelor automate, dintre care face parte și analizorul automat Willy Giede, tip portabil, care se studiază în prezenta lucrare.

Analizorul automat de gaze Willy Giede se compune de fapt din două analizoare: unul pentru bioxid de carbon și unul pentru oxidul de carbon și hidrogen.

Analizorul pentru bioxid de carbon se bazează pe faptul că conductibilitatea termică a unui amestec de aer și bioxid de carbon depinde de conținutul de bioxid de carbon din amestec. Deoarece bioxidul de carbon are o conductibilitate termică aproape de două ori mai mică decît a aerului (aproximativ 59%) compararea conductibilității termice a amestecului de gaze de analizat cu conductibilitatea termică a aerului permite aprecierea conținutului de bioxid de carbon din amestec.

Schema de principiu a analizorului de bioxid de carbon este dată în fig.55. Traductorul aparatului se compune din rezistențele  $R_1-R_4$  din sîrmă de platină cu diametrul de 0,03-0,05 mm și cu rezistențele ohmice egale, montate în punte.

Pe o diagonală a punții este montat milivoltmetrul mV care măsoară dezechilibrarea punții și care este etalonat di-

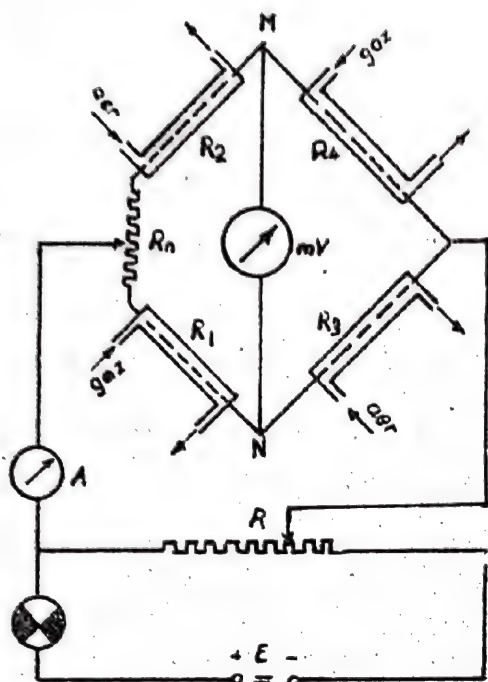


Fig.55

siunea de alimentare a punții se reglează astfel încît acul miliampermetrului să se găsească în dreptul unui reper trasat pe scala sa.

Se știe că o astfel de punte este echilibrată (prin diagonala MN nu trece curent electric), dacă produsul rezistențelor din două brațe opuse ( $R_1$  și  $R_4$ ) este egal cu produsul rezistențelor din celelalte două brațe ( $R_2$  și  $R_3$ ).

$$R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$$

Rezistența variabilă  $R_n$  servește pentru echilibrarea punții (aducerea acului milivoltmetrului mV la zero).

Cele patru rezistențe  $R_1$ - $R_4$  sînt montate în cîte o cameră cu pereți metalici. Cînd aceste rezistențe sînt încălzite, între ele și pereții camerelor are loc un schimb de căldură prin intermediul mediului gazos din camere. Dacă în toate cele patru camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențe și pereții camerelor este constant, rezistențele  $R_1$ - $R_4$

reot în procente de bioxid de carbon. Pe cealaltă diagonală se aplică punții o tensiune astfel încît rezistențele  $R_1$ - $R_4$  să se încălzească pînă la aproximativ  $100^\circ\text{C}$ . Potentiometrul R servește pentru reglarea acestei tensiuni, iar miliampermetrul A măsoară curentul electric care trece prin circuit. Pentru a avea rezultate comparabile ten-





rămân cu temperatură constantă, deci și rezistența ohmică a lor rămâne aceeași iar puntea este echilibrată (acul milivoltmetrului mV indică zero). Dacă însă în camerele opuse, în care se găsesc rezistențele  $R_1$  și  $R_4$ , se găsește un gaz care conține bioxid de carbon, iar în celelalte două camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențele  $R_1$  și  $R_4$  și pereții camerelor respective se micșorează ca urmare a conductibilității termice mai scăzute a amestecului cu bioxid de carbon, temperatura rezistențelor  $R_1$  și  $R_4$  crește, rezistența lor se mărește și puntea se dezechilibrează:

$$R_1 \cdot R_4 > R_2 \cdot R_3$$

Între punctele M și N apare o diferență de potențial care face ca acul milivoltmetrului să devieze de la poziția zero la o gradație oarecare. Este ușor de dedus că, cu cât conținutul de bioxid de carbon din gazul de analizat este mai mare, cu atât schimbul de căldură între rezistențele  $R_1$  și  $R_4$  și pereții camerelor respective va fi mai mic,  $R_1$  și  $R_4$  se încălzesc cu atât mai mult, puntea este cu atât mai dezechilibrată și cu atât acul milivoltmetrului mV deviază mai mult de la poziția zero. Prin urmare, deviația acului milivoltmetrului este o măsură a conținutului de bioxid de carbon din gazul analizat, scara aparatului fiind gradată direct în procente volumetrice de  $\text{CO}_2$ .

#### Analizorul de oxid de carbon și hidrogen.

Schema de principiu este asemănătoare cu cea din fig. 55. Deosebirea constă în faptul că există numai două camere, în care sînt plasate rezistențele  $R_1$  și  $R_2$  egale ca valoare și confecționate din sîrmă de platină.

Rezistențele  $R_3$  și  $R_4$ , confecționate din sîrmă de manganin au valori egale între ele.

Curentul electric care trece prin rezistențele  $R_1$  și  $R_2$  produce încălzirea acestora pînă la o temperatură de 450-500°C.

Dacă în ambele camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențele  $R_1$  și  $R_2$  și pereții camerelor respective este același, rezistențele au aceeași temperatură și deci aceeași valoare și puntea este echilibrată. Acul milivoltmetrului se găsește în poziția zero. Dacă însă în camera în care se află rezistența  $R_1$  se găsește gazul de analizat, conținând oxid de carbon și hidrogen, amestecat în prealabil cu aer, sub acțiunea catalitică a platinei gazele combustibile se aprind și produc o cantitate de căldură cu atît mai mare cu cît conținutul de oxid de carbon și hidrogen este mai mare. Aceasta provoacă ridicarea suplimentară a temperaturii și respectiv a rezistenței electrice a rezistenței  $R_1$  și puntea se dezechilibrează cu atît mai mult cu cît conținutul de oxid de carbon și de hidrogen din gazul de analizat este mai mare. Deviația acului milivoltmetrului mV este o măsură a conținutului de oxid de carbon și hidrogen din gazul de analizat, scara aparatului fiind gradată direct în procente volumetrice de  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Observație. În considerațiile de mai sus s-a presupus că aerul, respectiv gazul din camerele corespunzătoare rezistențelor  $R_1$ - $R_4$  nu circulă și că, deci, schimbul de căldură are loc numai prin conducție. În realitate, la analizorul de  $\text{CO}_2$ , prin camerele corespunzătoare rezistențelor  $R_1$  și  $R_4$ , iar la analizorul de  $\text{CO} + \text{H}_2$ , prin camera corespunzătoare rezistenței  $R_1$ , aerul și apoi gazul circulă cu viteză constantă și mică. Dacă viteza gazelor prin camerele respective este constantă și suficient de mică, pierderile de căldură prin convecție sînt mici și constante și se compensează cu sistemul electric al aparatului.



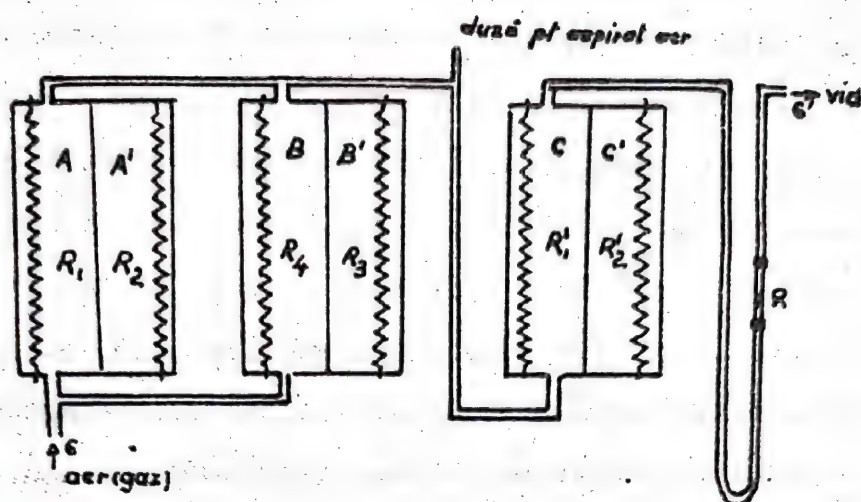


Fig.56

Schema de construcție a analizorului automat portabil Willy Giede este dată în fig.56. Aerul sau gazul este absorbit prin ștuțul 6', străbate camerele A, B și C și iese prin ștuțul 6, pus în legătură cu o pompă de aspirație. Curentul de aer (gaz) se reglează așa încât plutitorul rotametrului R să se găsească între cele două semne trasate pe peretele lui. Prin duza D este aspirat aerul necesar combustiei oxidului de carbon și a hidrogenului, combustie care are loc în camera C, sub acțiunea catalitică a firului de platină și a temperaturii rezistenței  $R_1'$ . Camerele A, A', B și B' fac parte din analizorul pentru bioxid de carbon, iar camerele C și C', din analizorul de oxid de carbon și hidrogen.

Trebuie reținut că presiunea amestecului gazos de analizat trebuie să fie egală cu presiunea atmosferică. Dacă această condiție nu este realizată, determinarea conținutului procentual volumetric de  $CO_2$  și  $CO + H_2$  se face cu erori cu atât mai mari, cu cât diferența dintre presiunea amestecului gazos și presiunea atmosferică este mai mare.

Aceasta se explică, pe de o parte, prin viteza diferită

a amestecului gazos, față de viteza pentru care s-a etalonat aparatul, iar pe de altă parte, este posibil ca prin duza de aspirație a aerului să nu se aspire cantitatea necesară de aer sau să se aspire o cantitate mai mare decât cea pentru care a fost etalonat aparatul.

Pregătirea analizorului automat pentru analiză.

Se deschide și se scoate capacul analizorului.

Se conectează cordonul de alimentare la bornele 10 de pe panoul frontal al aparatului (fig.57) și se introduce ștecherul cordonului în priza de curent de la rețeaua de 220 V.

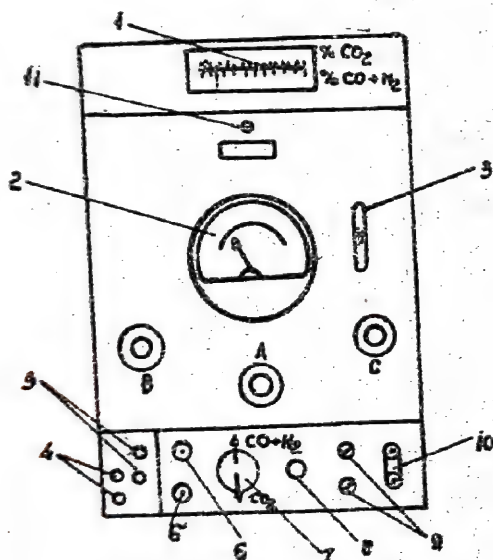


Fig.57

Se racordează pompa de aspirație la ștuțul 6' (notat "Pumpenschluss") și se pune în funcțiune, reglând debitul de aer prin aparat, învârt platitorul rotametrului 3 să se stabilească între cele două repere de pe peretele rotametrului.

Se pune în funcțiune analizorul, comutând întrerupătorul 8 pe poziția su-

perioară; se reglează intensitatea curentului de alimentare a punții cu ajutorul butonului A, așa fel ca acul miliampermetrului 2, să stea la reperul roșu de pe scară.

După aproximativ 5 minute de la pornire, se pune comutatorul 7 pe poziția "CO<sub>2</sub>" și cu butonul B se echilibrează puntea analizorului de bioxid de carbon astfel ca acul milivoltmetrului 1 să fie adus la diviziunea zero de pe scara corespunzătoare; se trece comutatorul 7 pe poziția "CO + H<sub>2</sub>" și se face



aceeași operație pentru analizatorul de oxid de carbon și hidrogen, rotind butonul C.

Determinarea procentului volumetric de bioxid de carbon se face racordind vasul cu amestecul de gaze la ștuțul 6 (Gasentnahme Eintritt), punind comutatorul 7 pe poziția " $\text{CO}_2$ " și citind direct rezultatul pe scara corespunzătoare a milivoltmetrului 1.

Determinarea procentului volumetric de oxid de carbon și hidrogen se face mutind comutatorul 7 pe poziția " $\text{CO} + \text{H}_2$ " și citind rezultatul pe scara respectivă a milivoltmetrului 1.

În timpul ambelor determinări, pompa de aspirație trebuie să funcționeze creind aceeași depresiune ca și la pregătirea aparatului în vederea analizei, iar flotorul rotametrului trebuie să rămână între cele două repere.

Oprirea funcționării analizorului.

Se pune comutatorul 8 al aparatului în poziția inferioară.

Se scoate racordul de la ștuțul 6 și se așteaptă aproximativ 5 minute pentru ca aerul aspirat să spele camerele de gaz.

Se scoate racordul pompei de aspirație.

Se oprește pompa de aspirație.

Se scoate ștecherul din priză.

Se deconectează cordonul de alimentare de la aparat.

Se montează și se închide capacul analizorului.

Observație. Pe panoul frontal al aparatului (fig. 57) se mai găsesc: două orificii cu șurub pentru siguranțe fuzibile (9), două perechi de borne (4 și 5) pentru conectarea eventuală a unor înregistratoare pentru procentul volumetric de  $\text{CO} + \text{H}_2$  și respectiv pentru  $\text{CO}_2$  și duza cu filtru pentru admisia aerului necesar combustiei (11).

Alimentarea punții aparatului se face cu curent continuu de tensiune redusă, obținut cu un transformator și un redresor montate în cutia aparatului.

**Observații.** Posibilitățile de studiu analitic pentru sistemele gazoase sau pentru sistemele lichide sau solide, care se pot transforma (prin diferite procedee chimice sau fizice) în produși volatili stabili (vapori, gaze), au crescut foarte mult datorită progresului deosebit în cromatografia în fază gazoasă. Acest capitol foarte important s-a dezvoltat rapid în special după 1951, avînd ca trăsături caracteristice: simplitatea, rapiditatea și larga aplicabilitate de analiză și control, prin automatizarea complexă a aparaturii.

Principiul cromatografiei în fază gazoasă constă în posibilitatea separării și dozării componentelor din proba de analizat prin trecerea, cu un curent de gaz inert (gazul purtător - eluantul) peste o coloană cu adsorbant corespunzător sau peste un lichid de repartitie (depus pe un suport inert)

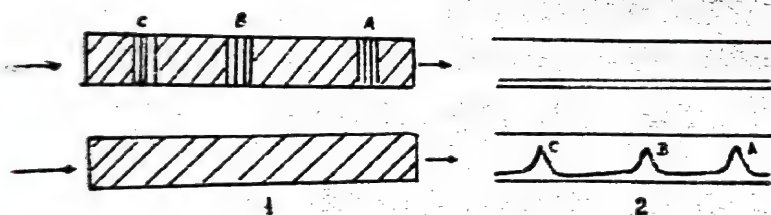


Fig. 57.a.

- fig. 57a Ilustrarea fenomenului separării în coloana cromatografică (1) și cromatograma (2) obținută pentru componentii A, B, C, separați.

Schema de principiu a unui cromatograf de gaze este dată în fig. 57.b.

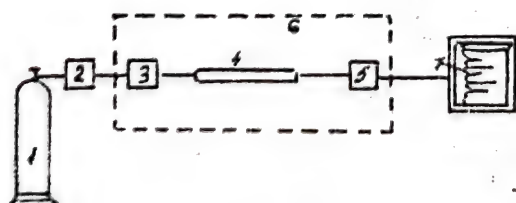


Fig. 57.b

1. sursă de gaz purtător,
2. sistem de reglare și măsurare a gazului purtător.
3. dispozitiv pentru introducere a probelor,
4. coloană cromatografică,
5. detector, 6-termostat, 7-inregistrator. fiică,

Este vorba de o cromatografie gaz-solid (de adsorbție) sau gaz-lichid (de repartitie), fiind valabile toate considerațiile teoretice generale pentru aceste variante de cromatografii.



### B I B L I O G R A F I E

- A.N.Blajenova, A.A.Ilinskaia, - Analiza  
F.M.Rapaport gazelor în industria chimică, trad.  
limba rusă, E.T. București, 1957.
- A.P.Groșev - Analiza tehnică, trad. limba rusă, E.T. Bucu-  
rești, 1955, pp.197-270.
- Gh.Ianculescu - Analizoare de gaze și lichide, E.T. Bucu-  
rești, 1969.
- St.Ungureanu - Indrumar de laborator la cursul Automatizări  
în industria chimică, Min.Inv., I.P.  
Iași, 1966.
- Piringer O., Tătaru E., - Cromatografia în fază gazoasă,  
Ed.tehnică, București, 1969.
- V.Părăușanu, I.Suciu, - Cromatografia în fază gazoasă, în  
Metode fizice de analiză în chimia  
analitică, vol.IV, 1970, C.D.I.C.P.,  
București.

CAPITOLUL VIII

PROBLEME



1. La determinarea conținutului de  $\text{SiO}_2$  dintr-o probă de calcar s-au obținut următoarele rezultate, exprimate în procente: 3,12; 3,20; 3,06; 3,22.

Să se calculeze:

- a) media aritmetică ( $\bar{X}$ );
- b) eroarea absolută medie;
- c) eroarea medie pătratică ( $S$ ) a unei determinări ( $X$ );
- d) eroarea medie pătratică a mediei de selecție ( $S_{\bar{X}}$ );
- e) dacă se efectuează un număr mare de determinări ( $> 30$ )

se găsește un procent de 3,24%  $\text{SiO}_2$ , considerînd că această valoare este cea reală să se calculeze: valoarea selecției reduse ( $t$ ), intervalul de încredere ( $\epsilon$ ) față de  $\bar{X}$  în care cu probabilitatea  $P = 90\%$  să se găsească valoarea adevărată și să se arate dacă valoarea lui  $\bar{X}$  este însoțită de o eroare sistematică (pentru  $P = 90\%$ ,  $t_{90\%} = 2,35$ );

f) care este valoarea cea mai probabilă a conținutului de  $\text{SiO}_2$  din probă.

R: a) 3,15; b) 0,06; c)  $S^2 = 5,466 \cdot 10^{-3}$ ; d)  $S_{\bar{X}} = 3,675 \cdot 10^{-2}$ ; e)  $t = 2,448$ ;  $t_{90\%} S_{\bar{X}} = 8,6362 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bar{X} + \epsilon = 3,23636$ ;  $\bar{X} - \epsilon = 3,06364$ ;  $3,24 > 3,23636$ ;  $t > t_{90\%}$ ;  $2,448 > 2,38$ ; f)  $\text{SiO}_2 = 3,15 \pm 8,6362 \cdot 10^{-2}$ .

2. Să se calculeze normalitatea pe care trebuie s-o aibă o soluție de  $\text{NaOH}$ , pentru ca la titrarea a  $20 \text{ cm}^3$  de soluție  $0,1 \text{ N}$  de  $\text{HCl}$ , eroarea de picurare să nu depășească  $0,2\%$ . Volumul unei picături  $v = 0,02 \text{ cm}^3$ .

R:  $0,05 \text{ N}$ .

3. Cunoscînd că un același volum de soluție de  $100 \text{ cm}^3$  umezește prin curgerea sa, la o aceeași viteză, suprafețele interioare a trei biurete cu diametrele de  $1,0 \text{ cm}$ ,  $0,5 \text{ cm}$ ,  $0,25 \text{ cm}$ , și că grosimea peliculei de soluție rămasă pe suprafața

interioară a biuretelor este de 0,001 cm. Să se calculeze eroarea de scurgere a soluției în cele trei cazuri. Dacă viteza de curgere este mai mare sau mai mică, ce concluzii se impun?

R: 0,4%; 0,8%; 1,6%.

4. Să se calculeze eroarea de citire ( $e_c$ ) pentru cazul când la titrarea a trei soluții de concentrație necunoscută s-au consumat 5; 10 și 20 cm<sup>3</sup> de soluție de titru cunoscut. La ce concluzie se ajunge?

Se consideră că titrările s-au efectuat cu o biuretă de 25 cm<sup>3</sup> și a cărei porțiune gradată are lungimea de 50 cm, iar precizia cu care se poate face citirea este de 0,025 cm.

R: 0,5%; 0,25%; 0,125%.

5. Cîți centimetri cubi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80% ( $\rho = 1,727$  g/cm<sup>3</sup>) sînt necesari pentru a prepara 1000 ml soluție 10% ( $\rho = 1,066$  g/cm<sup>3</sup>).

R: 77,25 ml.

6. Ce cantitate de sodă caustică tehnică care conține 80% NaOH este necesară pentru prepararea a 2 litri de soluție 20% ( $\rho = 1,221$  g/cm<sup>3</sup>).

R: 610,5 g.

7. Care este cantitatea de apă în care se dizolvă 50 g de NaCl, pentru a obține o soluție 5%. Cunoscînd densitatea soluției ( $\rho = 1,150$  g/cm<sup>3</sup>), să se calculeze volumul soluției obținute.

R: 950 g H<sub>2</sub>O; 869 cm<sup>3</sup> soluție.

8. Să se calculeze concentrația procentuală a saramurei în echilibru cu sarea nedizolvată, dacă solubilitatea clorurii de sodiu în apă este de 34,0 g în 100 g, la 25°C.

R: 26,47%.

9. Să se calculeze titrul și factorul de normalitate a unei soluții 0,2 N de KMnO<sub>4</sub>, folosită în următoarele reacții:



- a) redox - mediu puternic acid R: a)  $6,32 \cdot 10^{-3}$  g/ml  
b) redox - mediu slab acid b)  $10,5358 \cdot 10^{-3}$  g/ml  
c) redox - mediu slab alcalin c)  $31,6076 \cdot 10^{-3}$  g/ml.

10. Să se calculeze titrul și factorul de normalitate a soluției de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidru care conține 5,6 g substanță la 2 litri de soluție. Se consideră că soluția de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  este titrată cu HCl în prezență de metiloranj.

R:  $2,8 \cdot 10^{-3}$  g;  $f_{0,1 N} = 0,5$ .

11. Se amestecă două soluții de 20% și 80% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Să se calculeze:

a) cantitățile de soluții inițiale exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 kg soluție 50%;

b) cantitățile de soluții inițiale exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 litri soluție 50% cu  $\rho = 1,400 \text{ g/cm}^3$ ;

c) molaritatea și normalitatea soluției finale.

R: a) 50 kg soluție 20%; 50 kg soluție 80%;

b) 70 kg soluție 20%; 70 kg soluție 80%;

c) 7,143 M; 14,286 N.

12. Soluțiile de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  indicate mai jos, se aduc într-un flacon cotat de 2 l, după care amestecul rezultat se diluează cu apă la marcă.

- 0,5 l soluție 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,0532 \text{ g/cm}^3$ );

- 0,25 l soluție 20%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,1134 \text{ g/cm}^3$ );

- 0,75 l soluție 50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,3350 \text{ g/cm}^3$ ).

Să se calculeze:

a) concentrația procentuală a soluției finale;

b) molaritatea și normalitatea soluției finale ( $\rho = 1,2110 \text{ g/cm}^3$ ) în condițiile în care soluția este neutralizată până la

fosfat secundar;

c) titrul soluției rezultat prin diluarea soluției inițiale în modul următor: soluția inițială a fost diluată cu apă pînă la 2 l, din această soluție s-au luat 50 ml și s-au diluat la un flacon de 500 ml;

d) cantitățile de soluție (X, Y, Z) exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 kg soluție de concentrație 30%, considerînd soluțiile inițiale cu concentrațiile respective;

e) cantitatea de apă ce trebuie eliminată prin evaporare din soluția de 30% pentru a obține în final o soluție de 50%.

R: a) 33,70%; b) 4,165 M; 8,33 N, c)  $3,06 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ;

d) se obține un sistem compatibil nedeterminat care admite o infinitate de perechi de valori distincte. Pentru  $50 \geq X \geq 0$ ,  $66,66 \geq Y \geq 0$  și  $49,99 \geq Z \geq 33,34$  se obține pentru Y și Z, respectiv X și Z, și X și Y o infinitate de perechi de valori distincte; e) 40 kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

13. O soluție 0,05 N de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a fost preparată prin amestecarea a două soluții de acid acetic cu concentrații diferite. Pentru titrarea a  $25 \text{ cm}^3$  din prima soluție s-au consumat  $10 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 N de NaOH, iar pentru titrarea a  $25 \text{ cm}^3$  din a doua soluție s-au consumat  $20 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 N de NaOH. Ce volum din prima soluție trebuie să se adauge la  $500 \text{ cm}^3$  din cea de a doua soluție pentru a obține soluția de acid acetic cu normalitatea dorită.

R:  $1500 \text{ cm}^3$ .

14. Cîte grame de acid oxalic ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) trebuie să se cîntărească pentru a prepara  $500 \text{ cm}^3$  soluție, astfel ca  $25 \text{ cm}^3$  din această soluție să consume la titrare în prezență de fenolftaleină cel puțin  $20,0 \text{ cm}^3$  și cel mult  $30,0 \text{ cm}^3$  soluție 0,1 N



de NaOH.

R: 2,52 g; 3,78 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

15. Cîte grame de sodă caustică tehnică, cu un conținut aproximativ de 85% NaOH, trebuie să se cîntărească, dacă proba se dizolvă într-un balon cotate de  $250 \text{ cm}^3$ , iar titrarea se efectuează cu probe de  $25 \text{ cm}^3$ , cu o soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $f_{0,05} = 0,9550$ , astfel ca conținutul unei biurete de  $50 \text{ cm}^3$  să ajungă pentru titrarea a două probe consecutive.

R: cel mult 0,406 g.

16. Care este volumul flaconului cotate în care trebuie să se dilueze 10 g de perhidrol, cu un conținut de aproximativ 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pentru ca  $25 \text{ cm}^3$  din această soluție, după tratare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și KI să consume  $15 \text{ cm}^3$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  pentru titrarea iodului pus în libertate. La stabilirea titrului soluției de tiosulfat s-au consumat  $24,40 \text{ cm}^3$  pentru 0,6580 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

R:  $500 \text{ cm}^3$ .

17. O probă de element pur (M) cîntărind 0,1358 g este dizolvată într-un acid, cînd elementul trece la forma  $\text{M}^{2+}$ , care este titrat la  $\text{MO}_3^-$  cu 40,00 ml soluție 0,2000 N de agent oxidant. Să se calculeze greutatea atomică a elementului M.

R: 50,92.

18. O probă de vanadiu metalic pur, care cîntărește 0,1612 g, este dizolvată într-un acid cînd trece direct într-o stare oxidată intermediară. Soluția de vanadiu necesită 42,20 ml de soluție 0,1500 N de agent oxidant pentru titrarea vanadiului de la starea oxidată intermediară la  $\text{VO}_3^-$ . Care este starea de oxidare a vanadiului înainte de titrare?

R:  $\text{VO}^+$ .

19. Exact un gram de amestec, conținînd numai  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și  $\text{NaHCO}_3$  este dizolvată în apă, dînd o soluție de  $\text{pH} = 10,00$ . Să

se calculeze procentul de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  din amestec.

R: 41,30%.

20. Să se calculeze raportul molar dintre  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  și  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  în soluția tampon de pH dat.

a) 6,50

R: a) 5,2/1,0.

b) 7,2

c) 7,81.

21. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține ca indicator albastru de bromtimol ( $\text{pK}_{\text{ind}} = 7,0$ ) când următoarele procente de indicator sînt în forma alcalină: 1,25; 60; 90; și 99.

R: 5,0; 6,5; 7,2; 8,0; 9,0.

22. Pentru titrările indicate mai jos, să se calculeze pH-ul pentru următoarele procente de cantitate echivalentă de titrant adăugat; 0, 10, 50, 90, 99, 100, 101, 110. Să se construiască curba de titrare în coordonatele pH - % de soluție adăugată și să se stabilească dacă, sau nu, titrarea este posibilă, în cazul cînd titrarea este posibilă care este cel mai potrivit indicator.

De asemenea se va calcula pentru fiecare din punctele specificate capacitatea de tamponare.

<u>sol. ce trebuie titrată</u>	<u>sol. cu care se titrează</u>
a) 50,0 ml 0,0100 N HCl	0,0100 N NaOH
b) 50,0 ml 0,0100 N HCl	0,00100 N NaOH
c) 40,0 ml 0,0500 N NaOH	0,0500 N $\text{H}_2\text{SO}_4$
d) 100,0 ml 0,0100 N NaOH	0,100 N HCl
e) 50,0 ml 0,200 N $\text{CH}_3\text{COOH}$	0,200 N NaOH
f) 50,0 ml 0,0200 N $\text{CH}_3\text{COOH}$	0,0200 N NaOH
g) 200,0 ml 0,0250 N $\text{NH}_4\text{OH}$ ( $\text{NH}_3$ )	0,250 N HCl
h) 50,0 ml 0,500 N $\text{NH}_2\text{OH}$	0,500 N HCl



i) 100 ml 0,100 N $\text{HBO}_2$	0,200 N NaOH
j) 40,0 ml 0,100 N KCN	0,100 N HCl
k) 40,0 ml 0,0200 N $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	0,0200 N NaOH
l) 50,0 ml 0,200 N $\text{NaBO}_2$	0,400 N HCl

R: a)  $\text{pH}_{0\%} = 2$ ;  $\text{pH}_{10\%} = 2,09$ ;  $\text{pH}_{50\%} = 2,48$ ;  $\text{pH}_{90\%} = 3,28$ ;  
 $\text{pH}_{99\%} = 4,30$ ;  $\text{pH}_{100\%} = 7$ ;  $\text{pH}_{101\%} = 9,70$ ;  $\text{pH}_{110\%} = 10,68$ ; meti-  
loranj, fenolftaleină, albastru de bromtimol etc.;  $\Delta\text{pH} = 5,40$ ;  
 $e = \pm 1\%$ .

23. Să se calculeze pH-ul la punctul de echivalență și procentul de acid inițial rămas neneutralizat, dacă 50% din roșu de clorfenol ca indicator este transformat, considerînd că soluțiile indicate mai jos sînt titrate cu o soluție 0,200 N de NaOH.

- a) 40,0 ml 0,250 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- b) 100,0 ml 0,0800 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- c) 50,0 ml 0,0800 N  $\text{HCOOH}$ ;
- d) 40,0 ml 0,150 N hidreflorio acid;
- e) 80,0 ml 0,0400 N acid benzoic;

R: a)  $\text{pH} = 8,92$ ; 5,26%.

b)  $\text{pH} = 8,346$ ; 5,26%.

c)  $\text{pH} = 7,372$ ; 0,595%.

24. Soluțiile date mai jos sînt titrate cu NaOH sau cu HCl, după cum este cazul. Să se calculeze pH-ul la următoarele puncte: 1) inițial, 2) la jumătatea primei trepte, 3) la primul punct de echivalență, 4) la jumătatea celei de-a doua trepte, 5) la cel de al doilea punct de echivalență. Alegeți cel mai potrivit indicator pentru fiecare punct de echivalență. În ce condiții este posibilă titrarea ambelor puncte de echivalență.

- a) 0,300 M acid oxalic
- b) 0,200 M acid tartric
- c) 0,0600 M acid sulfuros
- d) 0,333 M acid ftalic
- e) 0,0500 M acid hidrosulfuric ( $H_2S$ )
- f) 1,50 M acid fosforic (calculați de asemenea pH-ul la jumătate, și la cel de al treilea punct de echivalență)
- g) 0,210 M  $Na_2CO_3$
- h) 0,180 M  $Na_2S$
- i) 0,240 M  $Na_2SO_3$
- j) 1,00 M  $Na_3PO_4$  (calculați de asemeni pH-ul la jumătate și cel de al treilea punct de echivalență).

R: a)  $pH_{0\%} = 0,888$ ;  $pH_{50\%} = 1,28$ ;  $pH_{100\%} = 2,77$ ;  $pH_{150\%} = 4,284$ ;  $pH_{200\%} = 8,73$ ;  $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$ .

Se va titra pînă la  $Na_2C_2O_4$  în prezență de fenolftaleină.

25. Să se calculeze procentul de substanță cerut de datele de titrare date mai jos. Se consideră neutralizare completă

Substanța cerută %	Proba (g)	Soluția necesară pentru titrare
1	2	3
a) $C_6H_5COOH$	0,6140	40,04 ml 0,1224 N NaOH
b) $CH_3COOH$	5,030	46,58 ml 0,9220 N NaOH
c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,8234	39,90 ml 0,1006 N $H_2SO_4$
d) $Na_2CO_3$	0,3802	42,36 ml 0,1104 N HCl
e) BaO	0,6000	47,75 ml 0,1226 N HCl
f) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,7575	44,42 ml 0,1115 N NaOH



R: a) 97,36 g; b) 51,228 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

26. O probă de lapte complet uscată, cântărind exact 1 g este analizată prin metoda Kjeldahl. Amoniacul obținut prin distilare este prins în 50,00 ml soluție 0,1220 N de HCl. Excesul de acid necesită pentru titrare 20,70 ml de soluție 0,1450 N de NaOH.

Factorul de convertire a proteinelor în azot este 6,38.

Să se calculeze procentul de proteine din probă.

R: 27,676%.

27. Să se calculeze procentul de sulf dintr-un oțel, cunoscând următoarele date:  $\text{SO}_3$  format prin oxidarea unei probe de oțel care cântărește 2,500 g este absorbit în 50,00 ml soluție 0,0300 N de NaOH. Excesul de soluție alcalină necesită 37,70 ml soluție 0,02500 N de acid pentru neutralizare.

R: 0,357% sulf.

28. Acidul sulfuric fumans (oleum) se obține prin absorbția lui  $\text{SO}_3$ , într-o soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%), dacă se adaugă apă,  $\text{SO}_3$  liber reacționează cu formare de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La titrare cu o soluție alcalină, acidul sulfuric fumans reacționează ca și cum acidul sulfuric este în concentrație mai mare decât 100% sau ca un amestec de 2 acizi diprotici puri. O probă de 0,500 g de acid sulfuric fumans necesită pentru titrare 26,75 ml de soluție 0,400 N de NaOH.

a) Să se calculeze procentele de  $\text{SO}_3$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  din probă;

b) Să se calculeze aciditatea în termeni de procente de

$\text{H}_2\text{SO}_4$ .

R: a) 78,4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 21,6%  $\text{SO}_3$

b) 104,86%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

29. O probă de 0,500 g care conține numai  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și

$C_6H_5COOH$  necesită pentru completa lor neutralizare 42,12 ml de soluție alocalină 0,1200 N.

Să se calculeze procentele de fiecare acid prezent în probă.

R: 75%  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ; 25%  $C_6H_5COOH$ .

30. În fiecare titrare indicată mai jos, proba inițială poate conține  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ , sau un amestec compatibil cu aceste substanțe. Proba inițială este mai întâi titrată cu o soluție 0,800 N de NaOH în prezență de timolftaleină, iar soluția rezultată este retitrată apoi cu o soluție 0,400 N de HCl în prezență de verde de bromorezol ca indicator.

Să se calculeze cantitatea în grame de fiecare component prezent în proba inițială.

<u>cm<sup>3</sup> de NaOH 0,800 N folosiți</u>	<u>cm<sup>3</sup> de HCl 0,400 N folosiți</u>
a) 15,80	37,50
b) 28,00	40,00
c) 24,50	49,00
d) 23,24	23,24

R: a) 1,568 g  $NaH_2PO_4$ ; 0,335 g  $Na_2HPO_4$ ;

b) 0,8232 g  $H_3PO_4$ ; 1,152 g  $NaH_2PO_4$ ;

c) 2,352 g  $NaH_2PO_4$ ;

d) 0,9110 g  $H_3PO_4$ .

31. Pentru dozarea durității apei se procedează în modul următor: 100 cm<sup>3</sup> de apă de analizat se titrează în prezența metiloranjului cu 2,5 cm<sup>3</sup> soluție 0,10 N de HCl cu  $f_{0,1} N = 1,0715$  (duritatea temporară). Soluția rezultată se încălzește pentru eliminarea  $CO_2$  și apoi se tratează la cald cu un exces de 25 cm<sup>3</sup> de soluție aproximativ 0,10 N de NaOH +  $Na_2CO_3$  (4 g  $Na_2CO_3$  + 1 g NaOH) pentru precipitarea cantitativă a ionilor de calciu





și magneziu. După răcire, soluția este trecută cantitativ într-un flacon cotate de  $200 \text{ cm}^3$  și diluată cu apă până la semn. Din soluția filtrată se ia  $50 \text{ cm}^3$  și se titrează în prezență de metiloranj cu  $3,4 \text{ cm}^3$  soluție  $0,1 \text{ N}$  de  $\text{HCl}$  cu  $f_{0,1 \text{ N}} = 1,0715$ . Pentru stabilirea titrului soluției aproximativ  $0,1 \text{ N}$  de amestec  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  s-au luat pentru analiză  $20 \text{ cm}^3$  și s-au titrat în prezență de metiloranj cu  $15 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{HCl}$  cu  $f_{0,1 \text{ N}} = 1,0725$ .

Să se calculeze duritatea totală, temporară și permanentă a apei analizate, exprimată în grade germane.

R:  $D = 18,0^\circ$  germane;  $D_{\text{temp.}} = 7,5^\circ$  germane;

$D_{\text{perm.}} = 10,5^\circ$  germane.

32. Un amestec de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  și inerte, rezultat la obținerea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prin metoda de contact, este absorbit într-un volum de  $50 \text{ cm}^3$  soluție  $0,50 \text{ N}$  de  $\text{NaOH}$ . Excesul de  $\text{NaOH}$  este retitrat în prezență de fenolftaleină cu  $37,6 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{HCl}$  cu  $f_{0,5 \text{ N}} = 1,120$ . Cantitatea de gaz analizată, determinată prin cântărire înainte și după absorbția oxizilor este de  $0,200 \text{ g}$ . O altă probă de amestec gazos care cântărește tot  $0,200 \text{ g}$  este absorbită într-un volum de apă și necesită la titrare în prezență de verde de bromcrezol  $7,60 \text{ cm}^3$  de soluție  $0,50 \text{ N}$  de  $\text{NaOH}$ .

Să se calculeze procentele de  $\text{SO}_2$  și  $\text{SO}_3$  din amestecul gazos, cât și gradul de conversie.

R:  $91,728\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ;  $74,88\% \text{ SO}_3$ ;  $8,20\% \text{ H}_2\text{SO}_3$ ;  $6,40\% \text{ SO}_2$ ;  $92,00\%$ .

33. Un îngrășămint mixt care conține  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și  $\text{KNO}_3$  a fost analizat în vederea stabilirii compoziției procentuale în elementele active și a azotului total. Amestecul a fost analizat astfel: o probă de  $8,2560 \text{ g}$  s-a tratat cu o soluție concentrată de  $\text{NaOH}$ , iar amoniacul rezultat din reacție a fost disti-

lat și absorbit în  $50 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $T = 0,070984 \text{ g/cm}^3$ . Excesul de acid s-a retitrat cu  $25,29 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{NaOH}$  din care  $1 \text{ cm}^3$  este echivalent cu  $0,85 \text{ cm}^3$  de soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O altă probă de  $4,9304 \text{ g}$  a fost analizată pentru determinarea azotului total, în care scop, proba a fost tratată cu un reductor ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$  și  $\text{Zn}$ ) în mediu puternic alcalin. Amoniacul format din  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și cel format prin reducerea  $\text{NO}_3^-$ , a fost distilat și prins în  $50,00 \text{ cm}^3$  de soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu  $T = 0,098500 \text{ g/cm}^3$ . Excesul de acid s-a retitrat cu  $25,63 \text{ cm}^3$  soluție de  $\text{NaOH}$  cu  $f_{1,0 \text{ N}} = 1,110$ . Să se calculeze:

a) conținutul total de azot din proba inițială exprimat în procente și  $\text{g/kg}$  îngrășămint;

b) compoziția procentuală a elementelor active din îngrășămint:  $\% \text{NH}_3$ ;  $\% \text{NO}_3$  și  $\% \text{K}_2\text{O}$ .

R: a)  $24,73\% \text{N}_2$ ;  $247,30 \text{ g/kg}$ ; b)  $8,50\% \text{NH}_3$ ;  $78,48\% \text{NO}_3$ ;  $59,62\% \text{K}_2\text{O}$ .

34. Să se calculeze eroarea de titrare (indicator) ca semn și mărime în titrarea  $\text{Fe}^{2+}$  cu  $\text{Ce}^{4+}$  (soluție sulfat), presupunând că schimbarea culorii se produce când  $50\%$  din indicator este în forma oxidantă, indicatorul folosit este (a) 2,2 - bipiridină; b) acidul difenilamin sulfonic.

R: a)  $6,50\%$ ; b)  $0,04165\%$ .

35. O probă de minereu de fier care cântărește  $0,7500 \text{ g}$  este dizolvată, redusă și titrată cu  $35,70 \text{ ml}$  de soluție de  $\text{KMnO}_4$ . Pentru titrarea soluției de  $\text{KMnO}_4$ ,  $47,84 \text{ ml}$  sînt folosiți la titrarea a  $1,500 \text{ g}$  sare Mohr care conține  $14,25\%$  fier. Să se calculeze procentul de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din minereul de fier.

R:  $30,39\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

36. O probă de  $0,2500 \text{ g}$  care conține  $\text{FeS}_2$ , este prăjită la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{SO}_2$ .



a)  $\text{SO}_2$  rezultat este adsorbit în 50,00 ml de soluție 0,1100 N  $\text{KMnO}_4$  (în exces), 0,1675 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pur este adăugat și titrarea se consideră terminată prin folosirea a 22,50 ml de soluție de  $\text{KMnO}_4$  de aceeași concentrație.

Să se calculeze procentul de  $\text{FeS}_2$ .

b) Dacă rezidul de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  din probă este determinat prin metoda Zimmermann-Reinhardt, se cere să se calculeze volumul de soluție 0,1100 N de  $\text{KMnO}_4$  care este necesar pentru titrare.

R: a) 65,68%  $\text{FeS}_2$ ; b) 12,44 ml.

37. O probă de 1,2000 g care conține  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  și inerte este tratată cu 30,00 ml soluție 0,2500 M de acid oxalic (în exces), care reduce  $\text{PbO}_2$  la  $\text{Pb}^{2+}$  și  $\text{PbO}$  la  $\text{Pb}^{2+}$ . Soluția rezultată este neutralizată cu  $\text{NH}_3$ , care cauzează precipitarea plumbului sub formă de  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . Precipitatul este filtrat, iar soluția rezultată este acidulată și titrată cu 20,00 ml soluție 0,0400 M de  $\text{KMnO}_4$ , în vederea titrării excesului de oxalat.

Precipitatul este dizolvat în acid, iar soluția rezultată necesită pentru titrare 40,00 ml de soluție de  $\text{KMnO}_4$  de aceeași concentrație.

Să se calculeze procentele de  $\text{PbO}$  și  $\text{PbO}_2$  din proba inițială.

R: 46,42%  $\text{PbO}$ ; 29,73%  $\text{PbO}_2$ .

38. Să se calculeze normalitatea soluției de iod din următoarele date, rezultate la titrare.

a) 500,0 ml soluție ce conține 7,330 de  $\text{I}_2$ ;

b) 36,90 ml soluție de iod necesită la titrare 0,2722 g

$\text{As}_2\text{O}_3$ ;

c) 44,50 ml soluție de iod necesită la titrare 0,8500 g

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

d) 1 litru soluție ce conține 14,200 g de  $I_2$ ;

e) 38,75 ml de soluție de iod necesită la titrare 43,00 ml de soluție de tiosulfat; 1,000 ml de soluție de tiosulfat este echivalent cu 5,350 mg  $KIO_3$ .

R: a) 0,11552 N; b) 0,14814 N.

39. 25,00 ml de eter cu greutatea specifică 0,708 g/cm<sup>3</sup> care conține și apă sînt analizați în vederea dozării conținutului de apă; 36,60 ml de reactiv Karl Fischer este folosit pentru titrare. Într-o titrare paralelă, 25,50 ml de reactiv sînt necesari pentru titrarea a 10,00 ml de soluție etalon (apă-etanol) care conține 15,00 g apă/l. Să se calculeze procentul de apă din soluția de eter.

R: 1,217%  $H_2O$ .

40. O probă de 0,4000 g care conține  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$  și inertă, este dizolvată în NaOH, obținîndu-se arsenitul de sodiu și arseniatul de sodiu. Soluția, tamponată cu bicarbonat, este titrată cu 32,04 ml de soluție de iod 0,1010 N. Soluția rezultată se acidulează puternic și se adaugă un exces de KI, iodul pus în libertate este titrat cu 38,93 ml de soluție 0,1000 N de tiosulfat. Să se calculeze procentele de  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ , și As din probă.

R: 39,80%  $As_2O_3$ ; 9,44%  $As_2O_5$ .

41. O probă de minereu de 0,5500 g, care conține  $BaCO_3$ , este dizolvată într-un acid; soluția este neutralizată și bariul este precipitat cu  $K_2CrO_4$  la  $BaCrO_4$ . Precipitatul este filtrat, spălat și apoi dizolvat în HCl. Bicromatul format în soluție este tratat cu un exces de KI, iar iodul pus în libertate este titrat cu 36,48 ml de soluție 0,1200 N de tiosulfat. Să se calculeze procentul de BaO din minereu.

R: 61,02% BaO.



42. O probă de compus organic pur ce conține oxigen și cântărește 0,2000 g, este descompusă în atmosferă de gaz inert și CO format este trecut direct pe  $I_2O_5$ ; iodul format este îndepărtat din reacție prin antrenare, și absorbit în 50,00 ml de soluție 0,1000 N de tiosulfat. Excesul de tiosulfat este titrat cu 30,30 ml de soluție 0,08000 N de iod. Să se calculeze procentul de oxigen din compusul organic.

R: 51,52% oxigen.

43. O probă de acid sulfamic impur ( $NH_2SO_3H$ ) de 0,4000 g, este dizolvată și tratată cu un exces de  $KIO_3$  și KI. Iodul format în reacție este titrat cu 44,75 ml de soluție 0,09000 N de tiosulfat.

Să se calculeze procentul de puritate al acidului sulfamic.

R: 16,18%  $NH_2SO_3H$ .

44. O probă de carbonat de magneziu de 0,300 g, este dizolvată într-un acid. După ajustarea pH-ului la 11,00, se adaugă 50,00 ml de o-oxichinoleină pentru precipitarea magneziului ca  $Mg(C_9H_6ON)_2$ . Precipitatul este filtrat și spălat, apoi este dizolvat în acid și oxichinoleină eliberată este titrată 34,50 ml de soluție de  $KBrO_3$ , care conține 5,000 g de  $KBrO_3$  (și exces de KBr) la litru. Titrarea a 50,00 ml de soluție de o-oxichinoleină necesită 45,50 ml de soluție de bromat de aceeași concentrație.

Soluția rezultată la filtrare este titrată cu 44,05 ml de soluție de bromat obținută prin diluarea a 50,00 ml de soluție inițială la 200,0 ml. Să se calculeze procentul de MgO din probă (a) și excesul de o-oxichinoleină care se găsește în soluția rezultată la filtrarea precipitatului (b).

R: a) 5,20% MgO; b)  $3,625 \cdot 10^{-3} \text{ g } \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ .

45. Calculați domeniul de pH care va permite separarea cantitativă a  $\text{Fe}^{3+}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  prin precipitarea lor sub formă de hidroxizi într-o soluție în care fiecare ion este 0,010 M.

R:  $2,55 < \text{pH} < 3,88$  pp  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

$7,57 < \text{pH} < 9,57$  pp  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

46. Se dă o soluție ce conține  $\text{Pb}^{2+}$  și  $\text{Ba}^{2+}$  în concentrații molare egale. Să se facă calculele și să se arate dacă este posibil sau nu, separarea acestor ioni unul de celălalt prin precipitare fracționată ca:

a) carbonați

d) fluoruri

b) sulfati

e) oximați

c) oxalați

R: a) pp  $\text{PbCO}_3$  pînă cînd  $\frac{[\text{Pb}]}{[\text{Ba}]} \leq 2 \cdot 10^{-5}$ , după care începe pp  $\text{BaCO}_3$  ( $\frac{[\text{Pb}]}{[\text{Ba}]} \geq 2 \cdot 10^{-5}$ );

b) pp  $\text{BaSO}_4$  pînă cînd  $\frac{[\text{Ba}]}{[\text{Pb}]} \leq 6,25 \cdot 10^{-3}$ , după care pp  $\text{PbSO}_4$  ( $\frac{[\text{Ba}]}{[\text{Pb}]} \geq 6,25 \cdot 10^{-3}$ ).

47. Cîți moli de agent de complexare ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , KCN,  $\text{NH}_3$ , etc.) trebuie să fie adăugați la un litru de soluție, în scopul dizolvării substanțelor indicate mai jos? (Notă: Calculul trebuie să fie făcut ținînd oont de cantitatea de ligant necesară pentru reacție).

a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , să dizolve 0,020 moli de AgI.

b) KCN, să dizolve 0,010 moli de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

c)  $\text{NH}_3$ , să dizolve 0,010 moli de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

d)  $\text{NH}_3$ , să dizolve 0,010 moli de AgCl.

e) KCN, să dizolve 0,030 moli de AgI.



- f) KCN, să dizolve 0,0010 moli de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .  
 g)  $\text{NH}_3$ , să dizolve 0,020 moli de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .  
 h)  $\text{NaOH}$ , să dizolve 0,020 moli de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .  
 i)  $\text{NaF}$ , să dizolve 0,0030 moli de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .  
 j)  $\text{NaOH}$ , să dizolve 0,030 moli de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .  
 k)  $\text{Na}_2\text{S}$ , să dizolve 0,010 moli de  $\text{HgS}$  (pentru formarea de  $\text{HgS}_2^{2-}$  din ioni lui,  $K_{\text{formare}} = 5,0 \times 10^{54}$ ).  
 l)  $\text{Na}_4\text{Y}$  (EDTA), să dizolve 0,050 moli de  $\text{BaSO}_4$ .

R: a) 0,440 moli  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

b) 0,060 moli KCN.

48. La un litru de soluție 0,010 M de cation metalic dat, 0,020 moli de  $\text{Na}_4\text{Y}$  și 0,0010 moli de  $\text{NaOH}$  sînt adăugați.

Să se arate prin calcul dacă hidroxidul metalic precipită sau nu precipită.

- a)  $\text{Fe}^{3+}$ , b)  $\text{Fe}^{2+}$ , c)  $\text{Pb}^{2+}$  d)  $\text{Cu}^{2+}$ , e)  $\text{Ni}^{2+}$ .

R: a)  $[\text{Na}_4\text{Y}]_{\text{echil.}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} > 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; pp  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

b)  $[\text{Na}_4\text{Y}]_{\text{echil.}} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ M} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; nu pp  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;

c)  $[\text{Na}_4\text{Y}]_{\text{echil.}} = 1,66 \cdot 10^{-9} \text{ M} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; nu pp  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ;

d)  $[\text{Na}_4\text{Y}]_{\text{echil.}} = 3 \cdot 10^{-5} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; nu pp  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;

e) nu pp  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

49. O probă de 0,600 g care conține numai  $\text{BaCl}_2$  și  $\text{KBr}$  necesită 46,20 ml de soluție 0,1200 N de  $\text{AgNO}_3$  pentru precipitarea halogenilor sub formă de  $\text{AgCl}$  și  $\text{AgBr}$ . Să se calculeze procentul de  $\text{BaCl}_2$  din amestec.

R: 69,60%  $\text{BaCl}_2$ .

50. O probă de 0,3533 g care conține numai  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  și

NaI, necesită 45,00 ml de soluție 0,1000 N de  $\text{AgNO}_3$  pentru precipitarea tuturor halogenilor ca săruri de argint. O altă probă identică de amestec este tratată cu o soluție acidă de bicromat pentru oxidarea bromurii și iodurii la brom și respectiv la iod, care sînt eliminați prin încălzire.

Soluția rămasă, necesită 30,00 ml de aceeași soluție de  $\text{AgNO}_3$  pentru precipitarea clorului. Să se calculeze procentele de NaCl, NaBr și NaI din probă.

R: a) 49,61% NaCl; b) 29,04% NaBr; c) 21,34% NaI.

51. O soluție în care s-a dizolvat o probă de 0,600 g și care conține cianură, clorură și inerte, necesită pentru titrare pînă la apariția primei tente de turbureală 27,50 ml de soluție de  $\text{AgNO}_3$  (metoda Liebig).

Dacă 70,00 ml în plus de soluție de  $\text{AgNO}_3$  este adăugată, atunci precipitatul de argint format este filtrat, iar soluția rezultată necesită pentru titrare 17,00 ml de soluție 0,1200 N de KCNS (metoda Volhard). Soluția de  $\text{AgNO}_3$  conține 3,398 g de  $\text{AgNO}_3$  pur în 250 ml.

Să se calculeze procentele de KCN și KCl din probă.

R: a) 47,76% KCN; b) 16,91% KCl.

52. O probă de 0,7500 g care conține KCN, KCl, KCNS și inerte, este dizolvată în apă și analizată după cum urmează: 20,00 ml de soluție 0,1100 N de  $\text{AgNO}_3$  sînt necesari pentru titrare pînă la apariția primei tente de turbureală. Dacă se adaugă 80,00 ml în plus din aceeași soluție de  $\text{AgNO}_3$ , precipită sărurile de argint, care sînt filtrate și spălate. Ionul de argint din soluția rezultată împreună cu apele de spălare necesită pentru titrare (metoda Volhard) 40,00 ml de soluție 0,09000 g de KCNS. Sărurile de argint din precipitat sînt dizolvate în  $\text{HNO}_3$ , după care soluția este încălzită, cînd  $\text{AgCNS}$



și  $\text{AgCN}$  sînt descompuse la  $\text{Ag}^+$ , (excepțind  $\text{AgCl}$ ). Clorura de argint este filtrată, iar soluția rezultată este titrată cu 50,00 ml de soluție 0,09000 N, de KONS.

Să se calculeze procentele de KCN, KCl și KONS din probă.

R: 38,21% KCN; 29,73 KONS; 28,82% KCl.

53. Să se calculeze ce volum de soluție 10% de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  folosit ca indicator, este necesar în cazul titrării  $\text{Cl}^-$  cu  $\text{AgNO}_3$ , pentru ca  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  să precipite la punctul de echivalență, considerînd volumul final al titrării egal cu 100 ml.

$$P_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10};$$

$$P_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

$$\text{K}_2\text{CrO}_4 = 194,2;$$

R:  $\simeq 1,25$  ml.

54. O soluție etalon de sare de EDTA, preparată prin dizolvarea a 10,000 g de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pură la 500,0 ml, este folosită în fiecare din următoarele titrări indicate mai jos.

Proba necunoscută este dizolvată în apă sau acid, dacă soluția se titrează cu EDTA este necesar ca soluția să fie tamponată la  $\text{pH} = 10$ , folosind un indicator potrivit.

a) Să se calculeze concentrația molară a soluției de EDTA.

b) O probă de carbonat de calciu impur cîntărind 0,2500 g, necesită la titrare 40,00 ml de soluție etalon de EDTA. Să se calculeze procentul de  $\text{CaCO}_3$ .

c) O probă de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  care cîntărește 0,4500 g, necesită la titrare 32,40 ml de soluție EDTA. Să se calculeze pro-

centul de puritate al sării.

d) 100,0 ml apă de canal, tamponantă la  $\text{pH} = 10$ , necesită la titrare 35,00 ml de soluție EDTA (preparată prin diluarea soluției date în raportul de volum 1:10) pentru titrarea ionilor de Ca și Mg din apa de canal.

O altă probă de 100,0 ml apă de canal este tratată cu oxalat de amoniu pentru precipitarea calciului ca oxalat. Soluția rezultată necesită 10,00 ml de soluție etalon diluată (1:10) de EDTA pentru titrarea ionului de magneziu.

Să se calculeze duritatea totală exprimată în  $\mu\text{g Ca/ml}$ , conținutul de calciu în  $\mu\text{g/ml}$  și conținutul de magneziu în  $\mu\text{g/ml}$ .

R: a) 0,053728 M; b) 85,965%  $\text{CaCO}_3$ ; c) 95,32%  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; d) 75,22  $\mu\text{g Ca/ml} = D_T$ ; 53,73  $\mu\text{g Ca/ml}$ ; 13,06  $\mu\text{g Mg/ml}$ .

55. Să se calculeze factorul gravimetric pentru următoarele substanțe indicate mai jos.

Substanța cerută	Substanța cântărită	Substanța cerută	Substanța cântărită
a) $\text{MgO}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	e) $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
b) $\text{FeS}_2$	$\text{BaSO}_4$	f) $\text{KCl}$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$
c) $\text{K}_2\text{O}$	$\text{KClO}_4$	g) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
d) $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	h) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{BaSO}_4$

R: a) 0,36223; b) 0,25700.

56. O probă de 0,5250 g care conține pirită ( $\text{FeS}_2$ ), este oxidată, iar ionul sulfat este precipitat ca  $\text{BaSO}_4$ , cu greutatea 0,4200 g.

a) Să se calculeze procentul de  $\text{FeS}_2$  din probă.



b) Ce greutate de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poate fi obținută din 1,0000 g probă de pirită.

(Se presupune că un alt compus de fier nu este prezent în probă).

R: a) 20,80%  $\text{FeS}_2$ ; b) 0,138 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

57. O probă de piatră de var cîntărind 0,8000 g, dă la ardere un reziduu care este format din:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{TiO}_2$ , a căror greutate este de 0,0780 g. Prin analiză se găsește că reziduu de oxizi conține 5,00% Ti și că proba inițială conține 2,50% Fe. Să se calculeze procentul de aluminiu din probă.

R: 2,84% Al.

58. Apa formată prin combustia a 0,5450 g de compus organic ce conține C, H și O, este absorbită într-un tub conținînd perclorat de magneziu uscat; greutatea tubului înainte de absorbție este de 21,4335 g; greutatea tubului după absorbție este de 21,6736 g. O probă de 0,2200 g cu același compus a dat 0,5560 g de  $\text{CO}_2$ .

Să se calculeze formula empirică a compusului organic.

R:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .

59. O probă de 1,250 g ce conține 75,00%  $\text{CaCO}_3$ , 20,00%  $\text{FeCO}_3$  și 5,00%  $\text{SiO}_2$ , este calcinată, cînd  $\text{CaCO}_3$  se transformă în  $\text{CaO}$  și  $\text{FeCO}_3$  se transformă în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Care este greutatea reziduiului calcinat.

R: 0,7601 g.

60. Prin combustia a 0,500 g de compus organic pur, se obține 1,2210 g de  $\text{CO}_2$  și 0,3332 g de  $\text{H}_2\text{O}$ .

a) Să se calculeze procentele de C și H din compusul organic.

b) Restul din compus este  $\text{N}_2$ ; să se calculeze formula

empirică a compusului.

a) Dacă greutatea moleculară a compusului este 84,00 g, să se calculeze formula moleculară a compusului organic.

R: a) 66,60% C; 7,40% H; 26,00% N; b)  $C_2H_4N$ ; c)  $C_4H_8N_2$ .

61. Un compus organic care conține C, H, N și O, dă următoarele rezultate după analiză: combustia a 0,200 g de probă dă 0,4290 g  $CO_2$ . Combustia a 0,500 g probă dă 0,1830 g  $H_2O$ . O probă de 0,400 g dă 40,92 cm<sup>3</sup> N măsurați la 30°C și 750 mm. Oxigenul se calculează prin diferență. Să se stabilească formula empirică a compusului organic.

R:  $C_6H_5NO_2$ .

62. Un amestec de 0,500 g care conține numai AgCl, AgBr și AgI, este încălzit în atmosferă de brom, după care rezidul cântărește 0,4500 g. Acest reziduu este încălzit în atmosferă de clor, după care rezidul cântărește 0,3557 g.

a) Să se calculeze cantitatea de AgCl, AgBr și AgI din amestecul inițial, exprimată în unitate de greutate.

b) Să se calculeze greutatea de reziduu ce poate rămâne după reducerea halogenatilor de argint la argint metalic.

R: a) 0,250 g AgI; 0,198 g AgBr; 0,052 g AgCl;

b) 0,2684 g Ag.

63. O probă de 0,400 g ce conține un compus organic al bromului pur, este descompus prin transformarea bromului la bromură, produsul obținut este AgBr și cântărește 0,7440 g.

a) Să se calculeze procentul de Br din compus.

b) Dacă compusul conține 17,99% C și 3,02% H, care este formula empirică a compusului.

R: a) 79,15% Br; b)  $C_3H_6Br_2$ .

64. O probă de calcar ce cântărește 2,500 g este descom-



pusă prin încălzire în prezența unui acid, iar rezidul rezultat ce conține  $\text{SiO}_2$  se calcinează. Rezidul calcinat cântărește 0,0880 g. Prin tratarea rezidului calcinat cu un amestec de  $\text{HF}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se separă siliciul sub formă de  $\text{SiF}_4$  volatilă. Rezidul rezultat după o nouă calcinare cântărește 8,00 mg.

- a) Să se calculeze procentul necorectat de  $\text{SiO}_2$ .
- b) Să se calculeze procentul corectat de  $\text{SiO}_2$ .
- c) Care este eroarea relativă procentuală cu privire la conținutul de  $\text{SiO}_2$ , dacă se raportează la cantitatea de  $\text{SiO}_2$  necorectată.

R: a) 3,512%  $\text{SiO}_2$ ; b) 3,200%  $\text{SiO}_2$ ; c) 10,00%.

65. La analiza unui minereu, pentru determinarea aluminiului și fierului s-au obținut următoarele rezultate: din 0,2000 g minereu s-au obținut 0,1600 g sumă de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , aceeași cantitate de minereu, după reducerea fierului la  $\text{Fe}^{2+}$  a necesitat la titrare 14,73 ml soluție 0,1020 N de  $\text{KMnO}_4$ .

Să se calculeze conținutul procentual de Fe și Al din minereul analizat.

R: 42,00% Fe; 10,60% Al.

66. Un amestec de 0,7800 g ce conține numai  $\text{K}_2\text{SO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  este dizolvat, iar ionul suflat este precipitat ca  $\text{BaSO}_4$ .

Precipitatul rezultat cântărește 1,1943 g.

Să se calculeze conținutul procentual de azot din amestecul inițial.

R: 9,366%  $\text{N}_2$ .

67. 50,00  $\text{cm}^3$  de amestec gazos care conține  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  și  $\text{N}_2$ , este amestecat cu 50,00  $\text{cm}^3$  de  $\text{O}_2$ , apoi amestecul este trecut peste o sîrmă de platină încălzită, care se găsește

într-o pipetă de combustie, în scopul arderii  $H_2$  și  $CH_4$ . Gazul rezidual, care măsoară  $65,00 \text{ cm}^3$  este trecut direct peste o soluție de KOH (când se adsorbe  $CO_2$ ), după care volumul gazului rezidual măsoară  $60,0 \text{ cm}^3$ . Toate volumele s-au măsurat la aceeași temperatură și presiune, a camerei. Să se calculeze volumul procentual al fiecărui component din amestecul inițial.

R: 33,32%  $H_2$ ; 10,00%  $CH_4$ ; 56,68%  $N_2$ .

68. Un amestec de gaze este format din  $CO_2$ ,  $O_2$  și CO și ocupă un volum total de  $75,00 \text{ ml}$ . După absorbția componentelor amestecului succesiv în hidroxid de potasiu, soluție alcalină de pirogalol și soluție amoniacală de clorură cuproasă, volumul a variat respectiv pînă la  $70,00$ ,  $63,00$  și  $60,00 \text{ ml}$ . Să se determine conținutul procentual al fiecărui component din amestec.

R: 6,67%  $CO_2$ ; 9,33%  $O_2$ ; 4,00% CO.

69. Pentru analiză s-au luat  $90,00 \text{ cm}^3$  dintr-un amestec de gaze ce conține  $CO_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2$ , și  $N_2$ . După absorbția  $CO_2$ ,  $O_2$  și CO, volumul s-a redus pînă la  $82,00$  respectiv  $76,00$  și  $64,00 \text{ cm}^3$ . Pentru determinarea conținutului de  $CH_4$  și  $H_2$ , în pipetă s-au lăsat  $18,00 \text{ cm}^3$  amestec și adăugînd  $62,00 \text{ cm}^3$  aer (exces), s-a efectuat arderea. După care volumul amestecului de gaze s-a redus cu  $9,00 \text{ cm}^3$ , iar volumul de  $CO_2$  format a fost de  $30 \text{ cm}^3$ .

Să se determine conținutul procentual al fiecărui component din amestecul gazos analizat.

R: 7,90%  $CO_2$ ; 6,70%  $O_2$ ; 13,30% CO; 16,80%  $CH_4$ ; 11,10%  $H_2$ ; 43,30%  $N_2$ .

70. Într-un aparat semiautomat s-au analizat  $100 \text{ cm}^3$  dintr-un amestec de gaze format din  $CO_2$ , hidrocarburi din seria  $C_n H_{2n}$ ,  $O_2$ , CO,  $H_2$ ,  $CH_4$  și  $N_2$ . După absorbția directă a



$\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{O}_2$ , și  $\text{CO}$ , volumul a scăzut pînă la 92,00 respectiv 88,00, 79,00 și 76,00  $\text{cm}^3$ . Hidrogenul s-a determinat prin ardere în prezență de oxid de cupru, după care volumul amestecului s-a redus la 58,00  $\text{cm}^3$ . Pentru determinarea metanului din acest amestec s-au luat 20,00  $\text{cm}^3$ , s-au amestecat cu 80,00  $\text{cm}^3$  aer, care a fost măsurat cu o biuretă specială a aparatului și s-au ars deasupra unei spirale de platină.  $\text{CO}_2$  format s-a absorbit în alcalii. Ca urmare, volumul a scăzut cu 15,00  $\text{cm}^3$ . Să se determine conținutul procentual al componentilor din amestecul inițial.

R: 8,00%  $\text{CO}_2$ ; 4,00%  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ; 9,00%; 3,00%  $\text{CO}$ ; 18,00%  $\text{H}_2$ ;  
14,50%  $\text{CH}_4$ .

71. La arderea în exces de oxigen a 54,00  $\text{cm}^3$  dintr-un amestec de gaze format din  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  și  $\text{N}_2$ , s-a produs o contracție a volumului total de la 61,00  $\text{cm}^3$  și s-au format 44,00  $\text{cm}^3$   $\text{CO}_2$ . Să se determine compoziția procentuală a amestecului analizat.

R: 33,40%  $\text{CO}$ ; 48,10%  $\text{CH}_4$ ; 18,50%  $\text{N}_2$ .

72. Pentru determinarea conținutului de  $\text{SO}_2$  din gazul format prin arderea unui minereu ce conține sulf,  $\text{SO}_2$  a fost aspirat cu ajutorul unui aspirator, într-un amestec format din 30,00  $\text{cm}^3$  soluție de iod 0,100 N, 2 ml amidon, bicarbonat de sodiu și aproximativ 70,00  $\text{cm}^3$  apă distilată. După 2 minute, s-a produs decolorarea soluției de iod-amidon. Viteza de scurgere a apei din aspirator a fost de 0,100 litri pe minut.

Să se determine conținutul de  $\text{SO}_2$  în procente de volum din gazul analizat.

R: 14,40%  $\text{SO}_2$ .

73. Gazele rezultate din procesul de absorbție și care

mai conțin clor, au fost trecute timp de 27 de minute printr-un amestec, format dintr-o soluție de iodură de potasiu, 10 ml soluție de anhidridă arsenică 0,1 N, 2 ml amidon și bicarbonat de sodiu. Viteza de aspirație a gazului, măsurată cu un reometru a fost egală cu 0,500 litri pe minut. Când din aspirator în care s-a cules gazul evacuat s-au scurs 13,489 litri apă, soluția de absorbție s-a înălbăstrit. Să se determine conținutul procentual volumetric al clorului din gazul analizat.

R: 0,082%  $\text{Cl}_2$ .



BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. Armeanu N.V., Bucurenciu E., și Vlăntoiu Gh. - Chimie analitică (vol.I și II), E.D.P. București, 1962.
2. Albert F., Bărbulescu N., Hőlszky C., Greff C. - Analiză chimică organică, ed.2-a, Ed.tehnică, București, 1970.
3. Albert F., Ianu A., Măroulețiu V., - Tabele chimice în practica analitică, Ed.tehnică, București, 1965.
4. Alexeevski E. V., Golt R.K., Musakin A.P. - "Analiza cantitativă" (traducere din limba rusă), Ed. tehnică, București, 1955.
5. Ayres G.H., - Quantitative Chemical Analysis, s.ed., A. Harper International Ed.London, 1969.
6. Babko A.K., Piatnițki I.V., Kalicestvenii analiz. Izd. "Vissăia școla" Moskva, 1968.
7. Blajenova A.N., Ilinskaia A.A. - Rapaport F.M. - "Analiza gazelor în industria chimică" (traducere din limba rusă) Ed.tehnică, București 1957.
8. Charlot Gaston - "Les methodes de la Chimie analytique, Analyse quantitative minérale", Masson et Cie, Editeurs, 1966.
9. Dîmov A.M. - Analiza tehnică a minereurilor și metalelor (traducere din limba rusă), Ed.tehnică, București, 1955.



10. Dima M., Metode și norme de analize în Industria Chimică, vol. I, II, ed. 3-a, Iași, 1957.
11. Golgoțiu T., Berdea A., Luca A., Angelescu M., Bucur A., Silvian E., Maga C., - "Referate pentru lucrările de Chimie analitică cantitativă", Institutul Politehnic Iași, 1953.
12. Kolthoff I.M. and Elving Philip J. - "Treatise on analytical chemistry" Interscience Publishers, New-York, London, 1960-1967.
13. Kreşcov A.P. - Bazele chimiei analitice, vol. 2, Ed. Lumina, Chişinău, 1971 (traducere din limba rusă).
14. Laitinen Herbert A. - "Chemical Analysis", Mc. Graw-Hill Book Company, INC, New-York, Toronto, London, 1960.
15. Mitrănescu Maria - "Curs de chimie analitică cantitativă" partea II-a (Analiza gravimetrică, analiza aliajelor și minereurilor), Institutul Politehnic Timişoara, 1955.
16. "Metode moderne de analiză", C.D.I.P. Ch., Colectivul cursurilor de perfecţionare a cadrelor cu pregătire superioară, vol. I-IV, 1964.
17. Pribil R. - Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1961.
18. Popper E., Roman L., Grăciuneanu R. - Chimie analitică cantitativă, E.D.P., Bucureşti, 1965.
19. Popa Gr., Moldoveanu G. - Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. tehnică, Bucureşti 1969.
20. Teodorescu Gr.M. - "Manual de chimie analitică cantitativă" Bucureşti, 1957.
21. Teodorescu N.N. - Lucrări practice de analiză cantitativă (gravimetria şi volumetria), Bucureşti, 1968.